

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Michel PAPAPIETRO

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

SUR LA CÉMENTATION DU FER PAR LE CHROME
ÉTUDE DE L'INTERACTION SURFACE MÉTALLIQUE
PHASE GAZEUSE
(FER, CHLORURE DE CHROME, HYDROGÈNE, AZOTE)

Deuxième Thèse

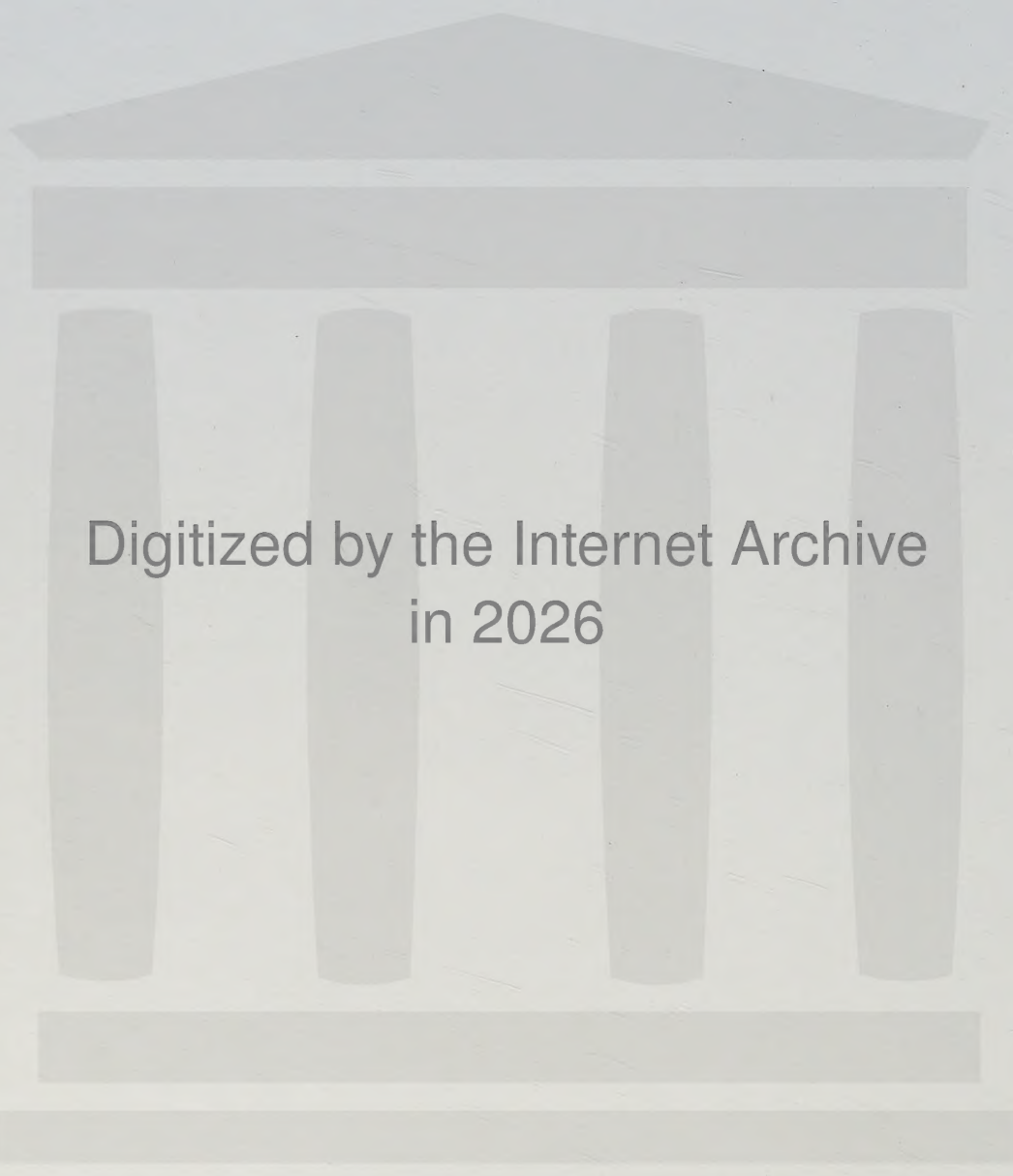
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	R. BERNARD.....	Président
	A. BOUTILLIER.....	Examineurs
	E. PERNOUX	
	G. MONNIER	

LYON

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0036

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

Michel PAPAPIETRO

Ingénieur I.N.S.A.

Première Thèse

SUR LA CÉMENTATION DU FER PAR LE CHROME
ÉTUDE DE L'INTERACTION SURFACE MÉTALLIQUE
PHASE GAZEUSE
(FER, CHLORURE DE CHROME, HYDROGÈNE, AZOTE)

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 19 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	R. BERNARD.....	<i>Président</i>
	A. BOUTILLIER.....	} <i>Examineurs</i>
	E. PERNOUX	
	G. MONNIER	

LYON

1967

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
PRETTRE, Chimie industrielle
COURTY, Chimie-Physique
KUHNER, Botanique
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie générale II
JANIN, Physique générale
FLANDRIN, Géologie appliquée
BERNARD, Physique industrielle
NIGON, Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri, Géologie générale
WAUTIER, Zoologie
CHOPIN, Chimie biologique
CUEILLERON, Chimie
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée
SÂRAZIN, Physique nucléaire
BOIDIN, Microbiologie et Mycologie
PERES, Physiologie
MESNARD, Electronique
GRANDMONTAGNE, Physique

MM. BOUTILLIER, Minéralogie
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique
DREUX, Chimie organique
TEICHNER, Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY, Zoologie
MERLIN, Chimie analytique
DUFAY Maurice, Physique de l'atmosphère
PHILBERT, Physique nucléaire
COHEN-ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale
CHANEL, Psychophysiologie
MAURY, Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ, Physique nucléaire
GAUTHIER Jean, Chimie
GAUME, Physique expérimentale
UZAN, Physique
LEGAY, Biologie animale
LAFORGUE, Physique
GERMAIN, Chimie
CHENEVOY, Géologie appliquée
BIGAY, Astronomie

Professeurs sans chaire

MM. FERON, Mathématiques
GINET, Zoologie
ASCH, Physique
MICHEL Pierre, Minéralogie
Mlle MAITROT, Physique
MM. GEVIN, Géologie générale
PONASSE, Mathématiques
d'INCAN, Physique C.S.U
LEFEBVRE, Mathématiques
PERNET, Mathématiques
CHERY, Physique
BERGEON, Physique C.S.U

Mlle GAUTHERON, Chimie biologique
MM. DESCOTES, Chimie organique
ERBEIA, Physique
Mme ERICSON, Physique générale
MM. LEMOIGNE, Botanique
MARTEL, Mécanique
MATHIEU, Mécanique des fluides
MICHEL Georges, Biochimie
PICARD Philippe, Mathématiques
LEBRETON, Biologie végétale
TOUSSET, Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM. DEMARCQ, Géologie générale
DAVID Jean, Biologie animale
FEUVRAS, Physique-Electricité
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique
ROT, Mathématiques
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques
M. GUSAKOW, Physique
Mlle THOMAS, Chimie minérale
MM. AUBIN, Analyse numérique
BUCHWALTER, Mathématiques
BOUZON, Mathématiques C.S.U.

M. COSNIER, Psychophysiologie
Mlle LAMOURE, Biologie végétale
MM. PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU, Analyse numérique
ENAY, Géologie
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale
DELMAU, Physique
EL BAZ, Physique-Electricité
FONTANGES, Physiologie
HUET, Chimie C.P.E.M.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON, Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

AVANT - P R O P O S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Métaux de l'Institut National des Sciences Appliquées.

Je prie Monsieur le Professeur R. BERNARD, Directeur du Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées, de bien vouloir agréer l'expression de ma déférente gratitude pour l'honneur qu'il me fait en président mon jury de thèse.

Je prie Monsieur le Professeur G. BOUTILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, de bien vouloir accepter l'expression de ma respectueuse et profonde reconnaissance pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à l'examen de ce travail et pour les critiques et suggestions qu'il m'a faites à cette occasion.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur E. PERNOU, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées, Service de Microscopie Electronique, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour l'aide matérielle qu'il m'a si obligeamment fournie en me permettant de travailler dans son laboratoire.

Il m'est particulièrement agréable d'assurer Monsieur le Professeur G. MONNIER, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées, Service Chimie des Métaux, de ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir. Les conseils de tous ordres qu'il m'a toujours largement prodigués, l'intérêt bienveillant qu'il n'a jamais cessé de manifester à mon égard m'ont profondément touché et encouragé.

Je prie Monsieur le Professeur R. RIVIERE, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées, Service de Cristallographie, de recevoir mes remerciements pour la sollicitude de ses nombreux conseils.

Je prie Monsieur le Professeur R. CASTAING, Directeur du Départe-

ment des Matériaux de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, de recevoir mes remerciements, pour les facilités dont l'Office m'a fait bénéficier, notamment pour l'utilisation de l'analyseur à microsonde électronique.

Je remercie Messieurs H. BÜCKLE et P. GALMICHE, Ingénieurs de Recherche à l'O.N.E.R.A., pour m'avoir fait profiter de leur grande expérience dans les domaines de la diffusion intermétallique et des traitements de surface.

Je remercie aussi Monsieur R. BORELLY, Maître Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées, pour son apport amical et fructueux spécialement en ce qui concerne les études faites avec le microscope électronique.

Il m'est agréable de souligner tout ce que je dois à Monsieur M. LASSUS pour son étroite collaboration de tous les jours ; qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère amitié.

Enfin, je ne saurais oublier mes autres camarades de laboratoire : S. AUDISIO, M. AYL, Cl. BIGNON, H. MAZILLE et E. RAKOTOMARIA. Je les remercie vivement pour leur sympathie et les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

TABLE DES MATIERES

	page
<u>1. INTRODUCTION.-</u>	1
1.1. Généralités.....	1
1.2. Revue de la bibliographie.....	1
1.3. Plan de notre mémoire.....	4
 <u>2. ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES INTERVENANT A L'INTERFACE GAZ-METAL</u> <u>LORS DE LA CEMENTATION DU FER PAR UN MELANGE H_2 - HCl - $CrCl_2$ EN</u> <u>EQUILIBRE AVEC LE CHROME.-</u>	6
2.1. Introduction.....	6
2.2. Etude de l'équilibre : $\langle Fe \rangle + 2(HCl) = (FeCl_2) + (H_2)$	7
2.2.1. Principe de la mesure : la méthode de transport.....	7
2.2.2. Etude des phénomènes de diffusion perturbant les me- sures effectuées par la méthode de transport.....	9
2.2.3. Dispositif expérimental.....	13
- Préparation du mélange $HCl-H_2$	13
- La chambre de réaction et le four.....	14
2.2.4. Conduite d'une expérience.....	16
2.2.5. Résultats.....	20
2.2.6. Conclusion.....	21
2.3. Etude de l'équilibre : $\langle Cr \rangle + 2(HCl) = (CrCl_2) + (H_2)$	21
2.3.1. Purification du mélange H_2-HCl	22
2.3.2. Etude de l'équilibre : $\langle Cr \rangle + 2(HCl) = ((CrCl_2)) + (H_2)$..	22
2.3.3. Etude de l'équilibre : $\langle Cr \rangle + 2(HCl) = (CrCl_2) + (H_2)$..	25
2.4. Etude expérimentale de la cémentation.....	28
2.4.1. Etude de la vitesse d'apport de chrome et de la vi- tesse de départ de fer.....	28
- Dispositif expérimental.....	28
- Dosage du chrome déposé.....	32
- Résultats.....	32
2.4.2. Mesure de la concentration en chrome à la surface des échantillons cémentés.....	34

- Dispositif expérimental de cémentation et conduite d'un essai.....	34
- Méthode de mesure de la concentration en chrome en surface : la sonde de Castaing.....	36
- Résultats.....	37
- Discussion.....	37
2.5. Interprétation des résultats expérimentaux de la cémentation du fer par le chrome.....	38
2.5.1. Réaction d'échange : $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{Cr}$ et réalisation d'un équilibre à l'interface gaz-métal au cours de la cémentation.....	38
2.5.2. Rôle des phénomènes de diffusion intermétallique au cours de la cémentation.....	43
2.6. Conclusion.....	46
<u>3. LES SITES DE GERMINATION DE LA PHASE ALPHA Fe - Cr AU COURS DE LA CEMENTATION DU FER GAMMA.-</u>	47
3.1. Introduction.....	47
3.2. Dispositif expérimental et mode opératoire.....	47
3.3. Résultats.....	48
3.3.1. Aspect de la surface.....	48
3.3.2. Composition chimique de la surface.....	49
3.4. Interprétation des résultats expérimentaux.....	49
<u>4. ETUDE DES "PLUMES" PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.-</u>	52
4.1. Introduction.....	52
4.2. Préparation des échantillons pour l'observation en microscopie électronique.....	52
4.2.1. Lames minces de surface.....	53
4.2.2. Répliques d'extraction.....	53
4.2.3. Répliques de surface.....	55
4.3. Résultats.....	55

	page
4.3.1. Lames minces de surface.....	56
4.3.2. Répliques d'extraction.....	56
4.3.3. Microrelief (répliques de surface).....	60
4.4. Nature de la phase constituant les plumes.....	60
4.4.1. Discussion à partir de données cristallographi- ques.....	60
4.4.2. Discussion à partir de données thermochimiques...	63
4.4.3. Conclusion.....	64
4.5. Relation d'orientation entre les phases α Fe-Cr et β -Cr ₂ N.....	66
4.5.1. Résultats expérimentaux.....	66
4.5.2. Interprétation des résultats expérimentaux : fac- teurs gouvernant l'orientation induite dans les réactions chimiques.....	72
4.5.3. Conclusion.....	76
<u>5. OBTENTION D'UNE COUCHE DE DURETE ELEVEE A LA SURFACE D'UNE PIECE DE FER ARMC0.-</u>	77
<u>6. CONCLUSION.-</u>	80
<u>ANNEXE : DETERMINATION APPROCHEE DE LA COURBE CONCENTRATION - PROFONDEUR CORRESPONDANT A UNE CEMENTATION DE DUREE CONNUE ET DANS L'HY- POTHESE OU LA CONCENTRATION EN CHROME ATTEINT INSTANTANEMENT 100 % A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON.-</u>	82
1. Valeurs du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_\alpha$ en phase α Fe-Cr à 1050°C.....	82
2. Valeur du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_\gamma$ en phase γ Fe-Cr à 1050°C.....	84
3. Intégration de la loi de FICK.....	84
3.1. Possibilité de négliger la phase γ	85
3.2. Intégration approchée de l'équation de FICK.....	87
<u>BIBLIOGRAPHIE.-</u>	88

1. INTRODUCTION

1.1. Généralités

Pour beaucoup d'applications industrielles les propriétés d'un métal sont en grande partie celles de sa surface : chaque fois qu'un métal est soumis à l'action de l'usure, de la corrosion humide ou de l'oxydation sèche, c'est en effet sa surface qui joue le rôle le plus important.

Aussi a-t-on développé de nombreux traitements permettant de conférer à la surface d'un matériau qui possède, par ailleurs, de bonnes caractéristiques à coeur, les qualités nécessaires à son utilisation dans un environnement donné.

Différents moyens permettent de combiner convenablement la résistance à coeur d'un métal et la stabilité chimique de sa surface. Les couches de diffusion présentent l'avantage d'être parfaitement adhérentes. Ces couches sont obtenues en déposant, à une température suffisamment élevée pour que la diffusion intermétallique intervienne, l'élément protecteur à la surface du métal de base.

L'étude de la cémentation du fer par le chrome nous offre, au delà de l'intérêt technologique, la possibilité, d'une part, en jouant de façon relativement aisée avec deux des constituants les plus importants des aciers, d'en illustrer certaines de leurs propriétés physiques et chimiques, d'autre part de nous familiariser avec un type de réaction dont l'étude, commencée il y a un siècle par H. SAINTE CLAIRE DEVILLE ⁽⁴⁷⁾, suscite toujours l'intérêt des chimistes : les réactions chimiques de transport, SCHÄFER 1964 ⁽⁴⁸⁾.

1.2. Revue de la bibliographie

Les premiers travaux sur la cémentation du fer par le chrome à partir du chlorure de chrome sont dus à BECKER, HERTEL et KASTER 1936 ⁽³⁾. Décrivons leur expérience (fig. 1) :

Un courant d'hydrogène contenant du chlorure d'hydrogène circu-

le autour de morceaux de chrome portés à 950°C et se charge de chlorure de chrome. Le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène-chlorure de chrome obtenu réagit ensuite avec la surface d'un morceau de fer porté également à 950°C : un atome de chrome remplace un atome de fer, puis diffuse dans le fer, l'atome de fer est emporté sous forme de chlorure de fer gazeux et l'interaction gaz-métal se résume par la formule : $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cr}$.

Par analyse chimique de tranches de 0,01 mm d'épaisseur qu'ils découpent parallèlement à la surface, les auteurs mesurent la concentration en chrome en fonction de l'éloignement de la surface. L'allure de la courbe qu'ils obtiennent (fig. 2) s'explique facilement à partir du diagramme d'équilibre fer-chrome (fig. 3) et du fait que les coefficients d'interdiffusion du fer et du chrome sont environ en phase alpha cent fois plus grands qu'en phase gamma (²³). Au cours du traitement, une couche d'alliage fer-chrome de structure alpha et d'épaisseur uniforme tout le long de l'échantillon se développe donc à partir de la surface. La presque totalité du chrome déposé se trouve dans cette couche. La concentration en chrome décroît de la surface vers l'intérieur d'une valeur élevée et difficilement mesurable jusqu'à 15 % environ *. Au-delà de cette couche, dans le coeur de l'échantillon, la structure austénitique reste stable.

Au cours du refroidissement, la couche riche en chrome de structure alpha à haute température reste alpha (la phase sigma est heureusement trop lente à précipiter) et le coeur de l'échantillon de structure gamma à haute température reprend la structure alpha.

Les résultats de BECKER, HERTEL et KASTER suscitent un grand intérêt en Allemagne, en Angleterre, en France, en U.R.S.S. et aux U.S.A. De nombreux travaux ont pour objet de simplifier les opérations de cémentation de façon à permettre un emploi industriel rentable. Les modifications portent principalement sur le remplacement du tube de réaction par une boîte dans laquelle sont disposées les pièces à traiter, du chrome et un halogénure

* l'azote et le carbone dissous dans le fer stabilisent l'état austénitique. Ainsi à 950°C pour une concentration en carbone de 0,05 % en poids, la teneur minimum en chrome nécessaire pour donner l'état ferritique à la solution fer-chrome est porté de 13 à 15 % en poids (¹¹).

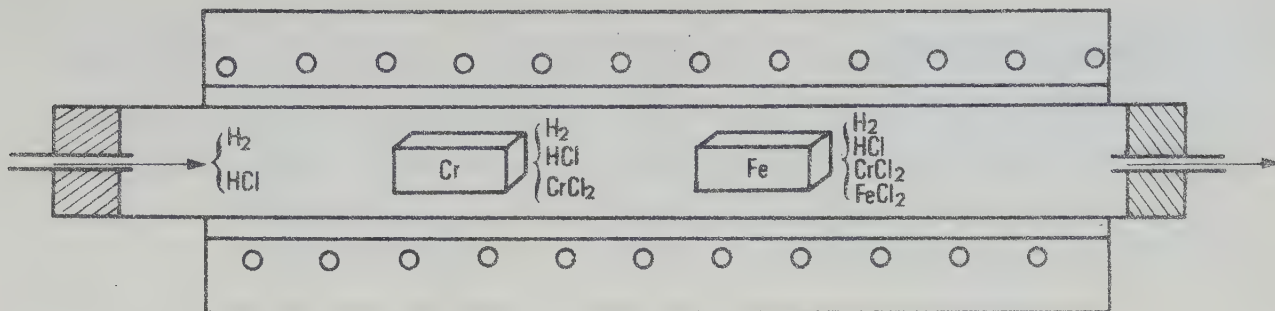


Fig. 1.- CEMENTATION DU FER PAR LE CHROME : SCHEMA DE PRINCIPE.

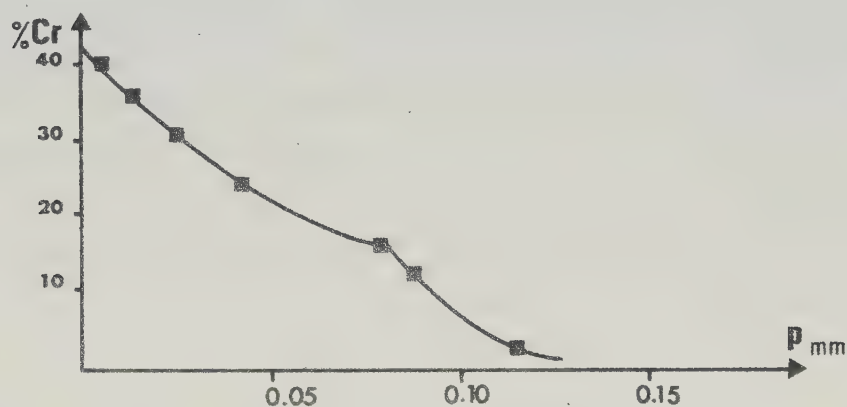


Fig. 2.- VARIATION DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE Fe-Cr DANS LA COUCHE FORMEE PAR CEMENTATION DU FER PAR LE CHROME. BECKER (3).

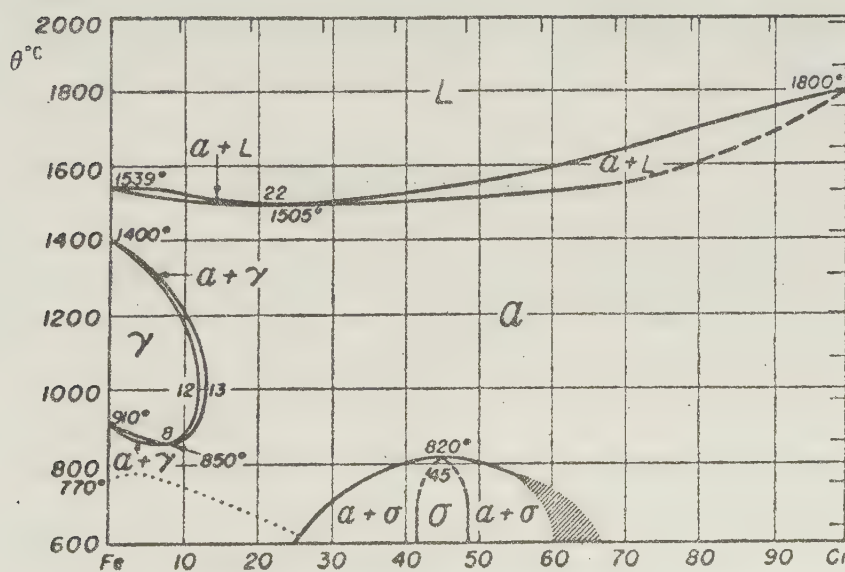


Fig. 3.- DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-CHROME (METALS HANDBOOK 1948).

d'ammonium. GALMICHE (¹⁷) montre l'intérêt qu'il y a à employer du fluorure d'ammonium.

Plus rares sont les travaux qui ont pour objet d'analyser le mécanisme des réactions chimiques intervenant lors de la cémentation ; ils se résument en fait à une hypothèse formulée par C. WAGNER et STEIN (⁵⁸).

Ces auteurs observent que pendant la cémentation du fer par le chlorure de chrome, comme la réalisent BECKER, HERTEL et KASTER, les réactions chimiques doivent être suffisamment rapides pour qu'un équilibre s'établisse à l'interface gaz-métal. Ils déduisent de cette hypothèse que le rapport poids de chrome déposé sur poids de fer parti est calculable si on connaît les valeurs des constantes d'équilibre des différentes réactions intervenant à l'interface gaz-métal et si on dispose du diagramme activité-concentration du système fer-chrome.

Mais WAGNER et STEIN n'effectuent pas de cémentation et ne vérifient pas expérimentalement leur hypothèse.

Leur travail mérite d'être repris :

- d'une part parce-qu'il faut prouver que le mélange cémentant H_2 - HCl - $CrCl_2$ est effectivement en équilibre thermodynamique avec la charge de chrome déposée en amont dans le tube de cémentation.

- d'autre part parce-que certaines valeurs thermodynamiques du système Fe - Cr - HCl - H_2 n'étaient pas connues de WAGNER et STEIN ou ont dû être corrigées depuis.

1.3. Plan de notre mémoire

Nous étudions d'abord les réactions chimiques intervenant lors de la cémentation du fer par un mélange H_2 - HCl - $CrCl_2$ et nous discutons de la réalisation effective d'un état d'équilibre à l'interface gaz-métal.

Nous examinons ensuite le début de la cémentation ou plus exactement l'apparition de la phase alpha, résultat de l'enrichissement en chrome de la surface de l'échantillon de fer, gamma à la température du traitement. Des analyses chimiques ponctuelles sont effectuées à l'aide de la sonde de CASTAING (³⁶).

Après cémentation, la surface de l'échantillon est recouverte de

figures en forme de plumes. Une étude effectuée au microscope électronique montre que ces plumes sont constituées de très minces cristaux de nitrures de chrome et qu'il existe une relation d'orientation entre ces cristaux et la phase alpha sous-jacente.

Enfin, nous observons le résultat de la cémentation par le chrome d'un fer Armco préalablement nitruré.

ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES INTERVENANT A L'INTERFACE GAZ - METAL

LORS DE LA CEMENTATION DU FER PAR UN MELANGE HYDROGENE - CHLORURE D'HYDROGENE -

CHLORURE DE CHROME EN EQUILIBRE AVEC LE CHROME

2.1. Introduction

Nous examinons dans ce chapitre l'interaction gaz-métal au cours de la cémentation du fer Armco par le chrome suivant le procédé utilisé par BECKER et coll. ⁽³⁾ (fig. 1). Tous nos traitements sont effectués à 1050°C. Une température aussi élevée conduit à un grossissement des grains d'austénite à coeur, mais elle permet de diminuer la durée de l'opération de cémentation. On pourrait d'ailleurs, s'opposer au grossissement des grains d'austénite, ou tout du moins le freiner, en utilisant des aciers contenant certains éléments d'addition dont les composés : oxydes, nitrures ou carbures bloqueraient le déplacement des joints de grains.

L'étude expérimentale est divisée en trois parties :

1°) - étude du système $\langle \text{Fe} \rangle$, (HCl) , (H_2)

2°) - étude du système $\langle \text{Cr} \rangle$, (HCl) , (H_2)

3°) - étude de l'opération de cémentation proprement dite : action de la phase (H_2) , (HCl) , (CrCl_2) sur un barreau de fer Armco.

Les résultats de ces expériences permettent de discuter l'hypothèse avancée par WAGNER et STEIN ⁽⁵⁸⁾ selon laquelle un état d'équilibre existe à l'interface gaz-métal.

Nous utilisons les notations suivantes :

(A) : corps à l'état gazeux.

((A)) : corps A, à l'état liquide, pur.

$\langle \text{A} \rangle$: corps A, à l'état solide, pur.

$[\text{A}]_B$: corps A, en solution solide avec le corps B.

N_A : concentration atomique ou moléculaire de A.

a_A : activité de A ($a_A = 1$ pour $N_A = 1$).

2.2. Etude de l'équilibre $\langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{FeCl}_2) + (\text{H}_2)$ (1050°C)

2.2.1. La méthode de transport.

La méthode que nous employons est connue sous le nom de méthode de transport. REGNAULT (⁴⁶) et VON WARTENBERG (⁵⁷) l'utilisaient déjà.

Le principe de cette méthode est le suivant : un mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène, de composition et de volume déterminés, passe au-dessus de petits barreaux de fer à température et à pression totale constantes. Le chlorure d'hydrogène réagit avec le fer pour former du chlorure de fer gazeux et de l'hydrogène : les pressions partielles de l'hydrogène et du chlorure de fer augmentent, leur potentiel thermodynamique aussi, la pression partielle du chlorure d'hydrogène diminue, son potentiel thermodynamique aussi. Peu à peu l'affinité de la réaction (c'est-à-dire la différence de potentiel thermodynamique entre les composés qui réagissent et ceux qui se forment) diminue ; lorsqu'elle devient nulle, le mélange gazeux hydrogène-chlorure d'hydrogène-chlorure de fer passe sur le barreau de fer sans réagir avec lui : l'équilibre de la réaction est atteint. C'est la composition de la phase gazeuse à cet instant que nous devons déterminer.

Avant de sortir du four, le chlorure de fer contenu dans le mélange gazeux se dépose sur les parties suffisamment froides. Par dosage chimique nous déterminons le nombre total n_{Fe}^f d'atomes grammes de fer qui ont été arrachés aux morceaux de fer et transportés sous forme de chlorure. Nous pourrions, semble-t-il, connaître plus facilement n_{Fe}^f en mesurant directement la perte en poids des barreaux de fer, mais en fait, après l'attaque, ces barreaux présentent une surface tellement tourmentée que nous pouvons craindre que certaines aspérités ne soient complètement détachées. L'exiguité du tube laboratoire ne nous permet pas d'employer une nacelle pour y déposer les barreaux de fer.

La méthode de transport ne permet pas de déterminer directement la formule moléculaire du ou des chlorures de fer formés. : FeCl_2 ou Fe_2Cl_4 , FeCl_3 ou Fe_2Cl_6 , puisque le dosage ne permet pas de différencier FeCl_2 de Fe_2Cl_4 et que le ou les chlorures déposés peuvent avoir été réduits par l'hydrogène en cours d'expérience. Pour savoir si l'un des chlorures susceptibles de se for-

mer, et ce chlorure seulement, est produit par action du chlorure d'hydrogène sur le fer, il faut observer si la constante d'équilibre de la réaction correspondant à la formation de ce chlorure reste effectivement constante lorsque la composition du mélange H_2 -HCl admis dans la chambre de réaction varie.

Ainsi la formation du chlorure $FeCl_2$ suivant la réaction



est caractérisée par la constance de $K_{(Fe)}$

$$K_{(Fe)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{FeCl_2}}{P_{HCl}^2}$$

Nous supposons que le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène-chlorure de fer est un mélange de gaz parfaits. Nous pouvons exprimer la constante $K_{(Fe)}$ en fonction des pressions partielles de chacun de ces gaz et calculer ces pressions partielles en appliquant la loi de DALTON. SCHÄFER et KURT ⁽⁴⁹⁾ font implicitement cette hypothèse. Elle est sans doute justifiée par le fait que la pression partielle du chlorure de fer est faible vis-à-vis de sa pression de vapeur saturante.

Connaissant le nombre de moles de chlorure d'hydrogène n_{HCl}^i et d'hydrogène $n_{H_2}^i$ introduites dans la chambre de réaction et le nombre de moles de chlorure de fer formé $n_{FeCl_2}^f = n_{Fe}^f$, nous calculons facilement le nombre de moles de chlorure d'hydrogène n_{HCl}^f et d'hydrogène $n_{H_2}^f$ qui font partie du mélange à l'équilibre.

En effet, la conservation de la matière au cours de la réaction dans ce système lié impose un nombre R_s de relations entre les concentrations finales et les concentrations initiales des constituants de la phase gazeuse (la variable chimique $\mathcal{E}$ représentant l'avancement de la réaction étant éliminée).

$$R_s = C_f - r - \varphi_f.$$

C_f : nombre de constituants : 4.

φ_f : nombre de phases : 2 : gaz et solide (la pression de vapeur de $(FeCl_2)$ est supérieure à 1 atm à 1050°C).

r : nombre de réaction : 1.

d'où

$$R_s = 4 - 1 - 2 = 1.$$

A cette relation entre concentrations finales et initiales s'en ajoute une deuxième si nous n'éliminons pas la variable $\mathcal{E}$. Compte tenu du fait que le nombre de moles dans la phase gazeuse ne varie pas au cours de la réaction, nous pouvons remplacer les concentrations molaires par les nombres d'atomes grammes correspondants. Nous obtenons alors les deux relations suivantes :

$$n_{H_2}^f = n_{H_2}^i + n_{FeCl_2}^f$$

$$n_{HCl}^f = n_{HCl}^i - 2n_{FeCl_2}^f$$

et la constante $K_{(Fe)}$ s'exprime en fonction des quantités connues :

$$K_{(Fe)} = \frac{(n_{H_2}^i + n_{Fe}^f) \cdot n_{Fe}^f}{(n_{HCl}^i - 2n_{Fe}^f)^2}$$

C'est cette formule que nous utilisons plus loin pour calculer la constante $K_{(Fe)}$. En fait, notre méthode de calcul suppose :

- que le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène pénétrant dans la chambre de réaction a la même composition que lorsqu'il est contenu dans le gazomètre G2 (fig. 6), là où cette composition est connue,

- que la réaction du mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène sur le fer s'effectue jusqu'à l'équilibre,

- que la phase gazeuse en équilibre avec le fer se transporte en bloc jusque dans les zones où le chlorure de fer se condense.

Voyons dans quelle mesure ces hypothèses peuvent être réalisées.

2.2.2. Etude des phénomènes de diffusion perturbant les mesures effectuées par la méthode de transport.

Les vitesses des réactions chimiques étant limitées, il faut semble-t-il utiliser les débits les plus faibles possibles pour que la phase gazeuse ait effectivement le temps de se mettre en équilibre avec la phase solide. En fait, les mesures effectuées avec des débits trop faibles sont perturbées par des phénomènes de diffusion.

Ces phénomènes de diffusion ont une double cause :

- lorsque le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène pénètre dans le four il est soumis à l'action d'un gradient thermique. Ce gradient tend à cré-

er un gradient de concentration, les deux corps étant de poids moléculaire différent : c'est le phénomène de diffusion thermique ⁽⁶⁾. Si un mélange de gaz est chauffé dans un appareil dont une partie est chaude et l'autre froide, les corps les plus légers se concentrent dans les parties les plus chaudes et les plus lourds dans les plus froides. Même dans les mélanges en mouvement cette séparation peut se produire, mais son importance décroît lorsque la vitesse du gaz augmente.

- lorsque la phase gazeuse a réagi avec le fer, le mélange H_2 -HCl- $FeCl_2$ ne se transporte pas en bloc jusque dans les zones où le chlorure se condense. En réalité une quantité non négligeable de chlorure s'échappe de la chambre de réaction par un mécanisme différent et indépendant du transport en bloc en diffusant sous l'effet du gradient de concentration du chlorure de fer qui règne entre la chambre de réaction et la zone de condensation.

Déterminons, au moins approximativement, les dimensions à donner à notre appareil pour rendre négligeables les causes d'erreurs que nous venons de signaler, sachant que nous adopterons un débit de 3 litres par heure.

Examinons d'abord la diffusion thermique.

Une théorie élémentaire ne permet pas de calculer les effets de la diffusion thermique. Mais il nous suffit de pouvoir estimer l'ordre de grandeur du phénomène et pour cela nous utiliserons les résultats de ALCOCK ⁽²⁾, qui a étudié expérimentalement les effets de la diffusion thermique sur un mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène en mouvement. Son expérience est si suggestive que nous nous permettons de la décrire :

- un mélange de poudre de fer et de sulfure de fer - ce dernier contenant du soufre radioactif - est chauffé dans le centre d'un tube de mullite de 2,5 cm de diamètre et de 50 cm de longueur. Un courant d'hydrogène circule en circuit fermé sur la phase solide et produit du sulfure d'hydrogène jusqu'à obtention de l'équilibre. La composition du mélange gazeux à l'équilibre et la vitesse d'approche de l'équilibre sont suivies par passage à travers un compteur Geiger-Muller placé dans une partie froide du circuit. La figure 4a montre comment la concentration en sulfure d'hydrogène décroît lorsque le débit augmente, pour finalement devenir indépendante de celui-ci ; la figure 4b montre la variation de pression de sulfure d'hydrogène entre la partie chaude

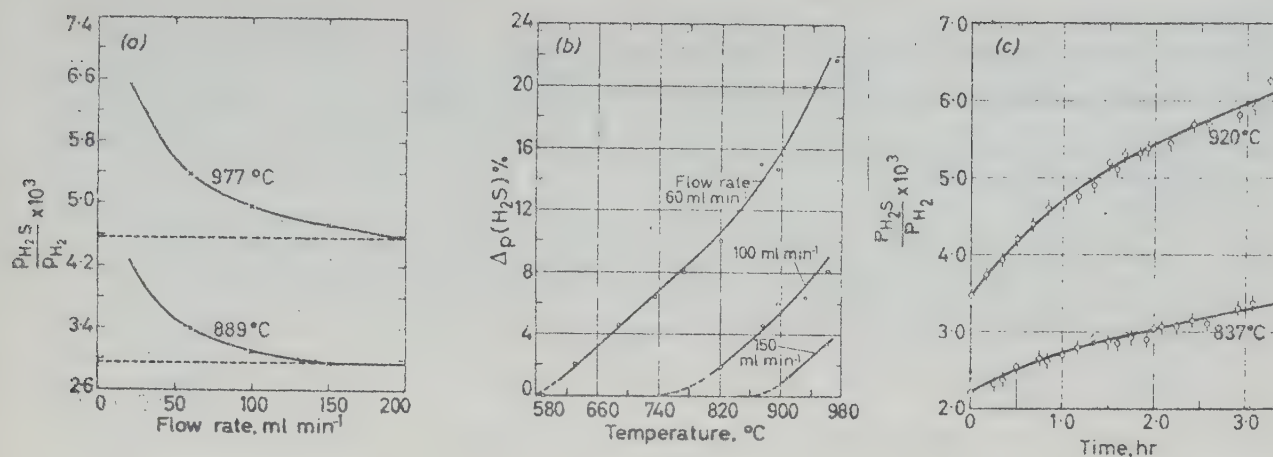


Fig. 4.- EFFET DE LA DIFFUSION THERMIQUE DANS UN MELANGE H_2-H_2S , ALCOCK ⁽²⁾.

Les gaz circulent à travers un tube de 2,54 cm de diamètre et de 91 cm de long. Les extrémités sont froides et le centre, chaud, contient un mélange Fe-FeS.

- (a) - Composition du gaz dans la partie froide en fonction du débit pour deux températures différentes du four.
- (b) - Différence entre les pressions de H_2S dans les parties chaude et froide en fonction de la température du four, pour trois débits différents.
- (c) - Variation de la pression de H_2S dans la partie froide de l'appareil en fonction du temps, après que le débit soit ramené soudainement de $200 \text{ cm}^3/\text{s}$ à zéro, pour deux températures différentes du four.

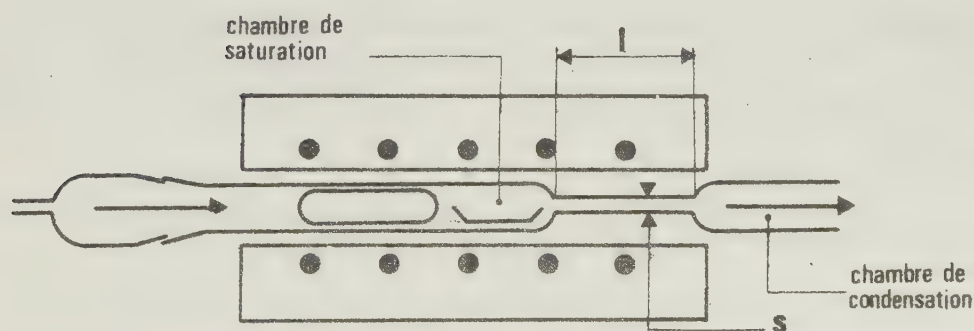


Fig. 5.- METHODE DE TRANSPORT, SCHEMA DE PRINCIPE, MERTEN ⁽³⁴⁾.

et la partie froide de l'appareil (exprimée en pour cent de la pression dans la partie chaude) lorsque pour un débit donné, la température du four augmente, enfin la figure 4c montre à quelle vitesse la séparation se produit lorsque le débit est nul.

Ces résultats nous permettent d'apprécier l'ordre de grandeur de la séparation qui se produit dans le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène puisque HCl et H_2S ont des poids moléculaires voisins comparativement à celui de l'hydrogène. Nous estimons pouvoir éliminer les effets de la diffusion thermique en imposant au mélange gazeux une vitesse d'écoulement de l'ordre de 10 cm/s dans les zones où règne un gradient thermique, il suffit pour cela d'amener à $0,1 \text{ cm}^2$ la section des conduits traversant ces zones.

Il est par contre plus difficile d'apprécier l'influence d'un gradient thermique sur le chlorure de fer dans le mélange gazeux. Nous savons simplement qu'il a tendance à augmenter le flux de diffusion du chlorure de fer qui règne du seul fait de la condensation de ce dernier dans les parties suffisamment froides du four, et dont nous examinons maintenant l'importance.

MERTEN ⁽³⁴⁾ a étudié l'influence d'un gradient de concentration existant entre la chambre de saturation et la zone de condensation. L'auteur considère le dispositif schématisé fig. 5 : la chambre de saturation contient une petite nacelle dans laquelle est disposé le corps dont on veut mesurer la pression de vapeur P ; le gaz de transport entre par un petit orifice et sort par un tube de section s faible et de longueur l . MERTEN admet que la saturation est réalisée dans la chambre, il ne considère que les effets de transport et de diffusion par le tube de sortie, qu'il suppose être à une température constante et égale à celle de la chambre de réaction, il admet que les gaz sont parfaits et obtient finalement l'expression :

$$P_{\text{mesurée}} = P_{\text{dans la chambre de saturation}} \left[1 - \exp \left(- \frac{v l}{D s} \right) \right]$$

D : coefficient d'interdiffusion dans le mélange gazeux cm^2/s

v : débit cm^3/s

s : section du capillaire cm^2

l : longueur du capillaire cm

Si l'on se contente d'une précision de un pour cent sur la mesure, il faut que :

$$\exp \left(- \frac{v l}{D s} \right) \ll 0,01$$

soit

$$\frac{v l}{D s} \gg 4,6$$

Nous ne connaissons pas la valeur de D , mais nous pouvons estimer son ordre de grandeur en tenant compte de la valeur des coefficients D pour des mélanges de différents gaz dans l'air à la température ambiante : les valeurs publiées par PERRY ⁽⁴²⁾ nous montrent que D est toujours inférieur à $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$. On sait ⁽⁴²⁾ d'autre part que D varie avec la température suivant une loi de la forme :

$$D T_0^n = D_0 T_0^n$$

avec $n \approx 1,75$. Pour une température de 1050°C : $D \leq 7 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Nous disposons d'un tube condenseur en mullite de 4 mm de diamètre intérieur, la distance entre la chambre de réaction et la zone de condensation est d'environ 10 cm, nous pouvons mesurer n_{HCl}^f avec une précision supérieure à 1 % en utilisant des débits égaux ou supérieurs à 1,4 l/h.

Cette discussion, très simplifiée, nous permet de dessiner notre appareil, quitte à vérifier, en faisant varier le débit, lors de nos prochaines expériences, si l'influence perturbatrice des phénomènes de diffusion est effectivement éliminée.

2.2.3. Dispositif expérimental.

Préparation d'un mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène de composition et de volume déterminés.

Le chlorure d'hydrogène est livré en bouteille d'acier par les établissements Péchiney-Saint-Gobain (HCl : 99,8 à 99,9 %, O_2 , N_2 : 0,5 à 0,15 %, $\text{H}_2 < 0,0005$, $\text{CO}_2 < 0,0002$, $\text{H}_2\text{O} < 0,025$). L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène commercial (H_2O : 0,01 à 0,05 %, $\text{O}_2 \approx 0,005$ %, N_2 : 0,04 à 0,06 %).

Deux types de procédés sont couramment employés pour préparer un mélange de gaz :

1°) - on peut régler indépendamment les débits d'hydrogène et de chlorure d'hydrogène en utilisant des tubes capillaires. Le débit à travers

un capillaire n'est constant que dans la mesure où la différence de pression aux extrémités de ce capillaire est constante. Nous n'employons pas cette méthode car elle ne permet pas de maintenir la composition du mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène rigoureusement constante. En effet, nous ne disposons pas de détendeur spécialement conçu pour le chlorure d'hydrogène, mais d'une simple vanne haute pression D.A.M. Des variations de débit, sans doute provoquées par l'obstruction partielle et momentanée de la vanne par des produits de corrosion, sont trop brutales pour pouvoir être régularisées par une soupape à l'entrée de l'appareil.

2°) - on peut préparer le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène dans un gazomètre. Cette méthode a été employée par SCHÄFER et KURT⁽⁴⁹⁾. C'est celle que nous utilisons. Elle a l'inconvénient de permettre à l'air de pénétrer dans le mélange gazeux en diffusant à travers l'acide sulfurique, qui est le liquide gazométrique⁽⁷⁾. SCHÄFER et KURT ont mesuré la concentration de l'air dans le mélange gazeux : elle est de l'ordre de 0,4 %.

Pour doser le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène, nous le faisons barboter dans l'eau qui retient le chlorure d'hydrogène et nous recueillons l'hydrogène dans un ballon d'où il chasse un volume correspondant d'eau.

L'ensemble de l'installation permettant de préparer, de doser et de stocker un mélange HCl-H_2 de composition et de volume déterminés est représenté fig. 6.

La chambre de réaction et le four.

Notre premier appareil fut construit en verre de silice ; nous avons dû abandonner ce matériau qui se brisait dans les zones portées à 700°C environ. En effet, la réaction de formation du chlorure de fer gazeux est endothermique⁽⁴⁹⁾ et le chlorure de fer est réduit en fer dans les parties situées à plus basse température que la chambre de réaction. Le fer se dépose sur le verre de silice et entraîne sa destruction. Le dépôt de fer provoque peut être une cristallisation du verre de silice à l'origine de la rupture du tube. Finalement nous choisissons la mullite comme réfractaire.

Le tube laboratoire est représenté figure 7. Une tige pleine en verre de silice permet d'éliminer pratiquement le volume mort compris entre le robinet V3 et la chambre de réaction. Un deuxième morceau de verre de silice ferme pres-

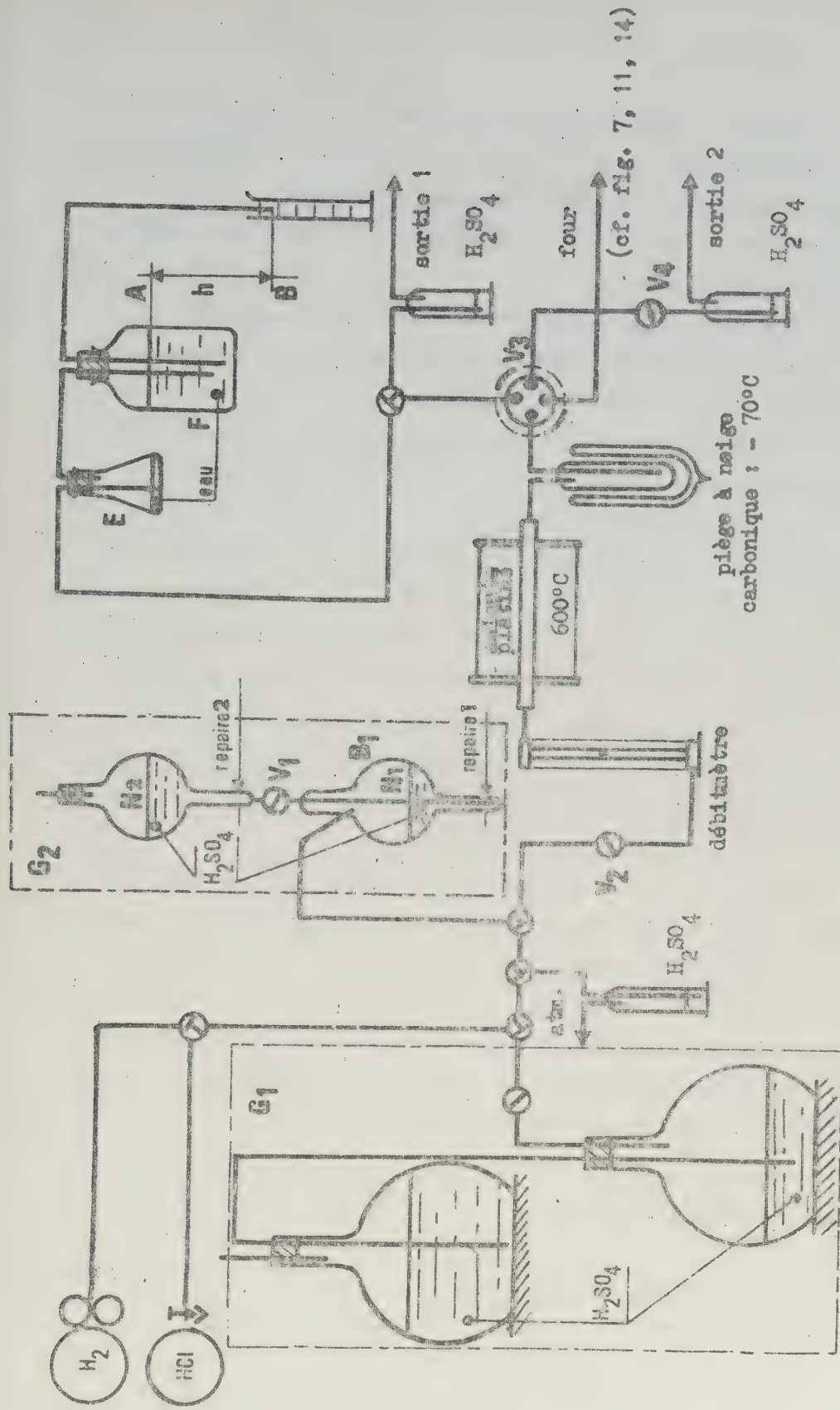


Fig. 6.- DISPOSITIF POUR LA PREPARATION, LE STOCKAGE ET LE DOSAGE DU MELANGE (H_2)-(HCl).

G_1 : gazomètre d'une capacité de 30 litres environ.

G_2 : gazomètre d'une capacité de 2,5 litres environ.

que complètement la chambre de réaction. De cette façon la vitesse des gaz avant et après la chambre de réaction est de l'ordre de 10 à 20 cm/s : l'influence du phénomène de diffusion thermique est considérablement diminuée.

A l'intérieur de la chambre de réaction nous disposons deux petits barreaux de fer Armco* (5x5x30 mm).

Le volume libre dans la chambre de réaction est d'environ 3 cm³. La durée de séjour d'une molécule gazeuse dans la chambre de réaction est alors de l'ordre de 2 secondes pour un débit de 3 litres/heure.

Après avoir réagi les gaz s'échappent de la chambre de réaction et s'écoulent à l'intérieur du tube condenseur en mullite (diamètre intérieur : 4 mm) dans lequel le chlorure de fer se condense.

En fait une partie non négligeable du chlorure de fer s'échappe par diffusion dans la zone comprise entre le tube ($\phi = 10$ mm) et le tube condenseur ($\phi = 4$ mm). Des essais nous ont montré que nous avons intérêt à balayer cette zone par un très faible courant gazeux supplémentaire : de l'argon purifié (15 cm³/mn) est introduit par la tubulure T et permet de récupérer, à l'intérieur du tube condenseur, la totalité du chlorure de fer formé (cf. fig. 7). Cette pratique est classique (FISCHER et GEWEHR (¹⁶)).

Le four utilisé est un four A.D.A.M.E.L. à réglage automatique type T5HT. Un cylindre d'acier réfractaire permet d'aplatir la courbe de température dans le centre du four. La température est mesurée par un thermocouple platine-platine rhodié, placé à l'extérieur du tube de réaction. La figure 8 donne la répartition de la température le long de l'axe du four, ainsi qu'un détail, à l'échelle, de la partie centrale du tube. Les variations de températures d'une mesure à l'autre sont de l'ordre de plus ou moins 3°C.

2.2.4. Conduite d'une expérience.

Trente litres de mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène de composition déterminée sont préparés dans le gazomètre G1 - fig. 6 - **. Après un

* Composition du fer Armco

éléments	C	Si	Mn	Ni	Cu	S	P	O	N
concentration	0,030	0,003	0,03	0,09	0,10	0,023	0,009	0,075	0,0045

** Le dispositif de purification (four à platine, piège à neige carbonique) n'est utilisé que lors de l'étude de l'équilibre $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{CrCl}_2) + (\text{H}_2)$.

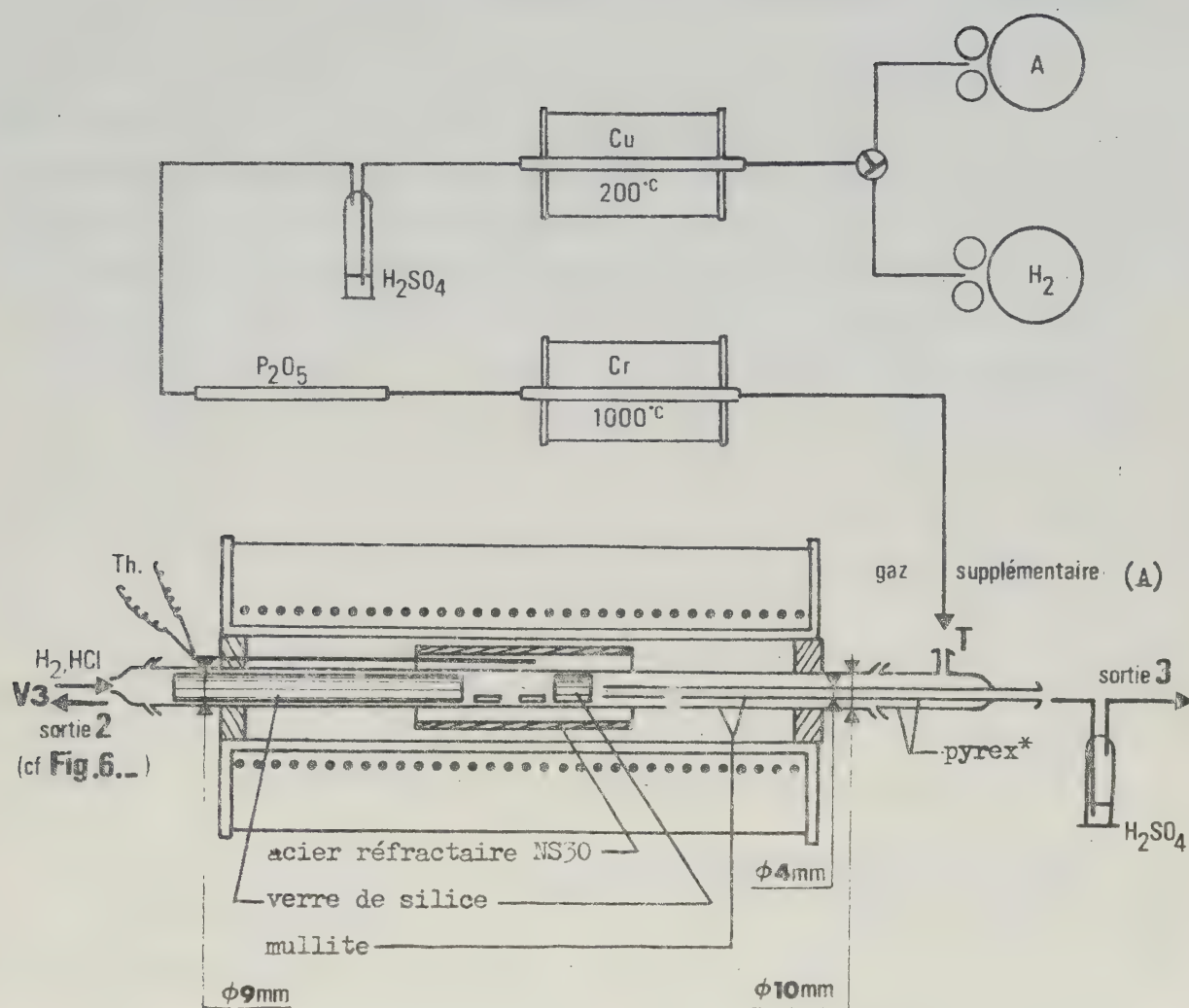


Fig. 7.- APPAREIL POUR L'ETUDE DE L'EQUILIBRE DES REACTIONS :



* Les tubes de mullite et de pyrex sont assemblés par soudure.

délai d'une journée le mélange est en équilibre avec l'acide sulfurique et sa composition ne varie plus que très lentement.

L'installation est convenablement balayée, jusqu'au robinet à quatre voies V3, par le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène qui sort par la sortie 1, puis nous prélevons un volume déterminé de ce mélange dans le gazomètre G2 d'une capacité de 2,5 l environ, le repérage des niveaux N1 et N2 s'effectuant à l'aide des repères R1 et R2. La pression dans le gazomètre est ramenée à la pression atmosphérique en fermant le robinet V1 et en mettant le ballon B1 en communication avec l'atmosphère. Puis la totalité du mélange contenu dans le ballon B1 est dosée : les n_{HCl} moles de chlorure d'hydrogène retenues dans l'eau de l'erlen E sont dosées par la soude. Les n_{H_2} moles d'hydrogène remplissent la fiole F en chassant un volume V litres d'eau. Soit $T^\circ\text{K}$ la température ambiante, P_{mmHg} la pression atmosphérique, h_{mm} la différence de hauteur entre A et B :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot 273 \cdot P - \frac{h}{13,6}}{22,4 \cdot T \cdot 760}$$

n_{H_2} est connu avec la même précision que V : $\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} < 0,01$

de même $\frac{\Delta n_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}} < 0,01$

En fait, des essais successifs ont montré que nous pouvions déterminer n_{H_2} et n_{HCl} à moins de 0,5 %.

Nous remplissons le gazomètre G2. Les barreaux de fer Armco ont déjà été introduits dans la chambre de réaction lorsque le four était froid (fig.7). Pendant le chauffage du four, pour éviter l'oxydation du fer Armco, la chambre de réaction est balayée par un courant d'hydrogène purifié (four à cuivre (¹³) - H_2SO_4 - P_2O_5 - four à chrome) entrant par la tubulure T, sortant par les sorties 2 et 3 (fig. 6 et 7).

Vingt minutes avant le début de l'essai, l'hydrogène est remplacé par de l'argon dont le débit est finalement réglé à $15 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Nous tournons la vanne V3 et l'essai commence. Le débit du mélange HCl-H_2 , réglé par le robinet à pointeau V2 est repéré par un débit-mètre à bille ; nous le ferons varier suivant les essais entre 10 et $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Lorsque le niveau N2 de l'acide

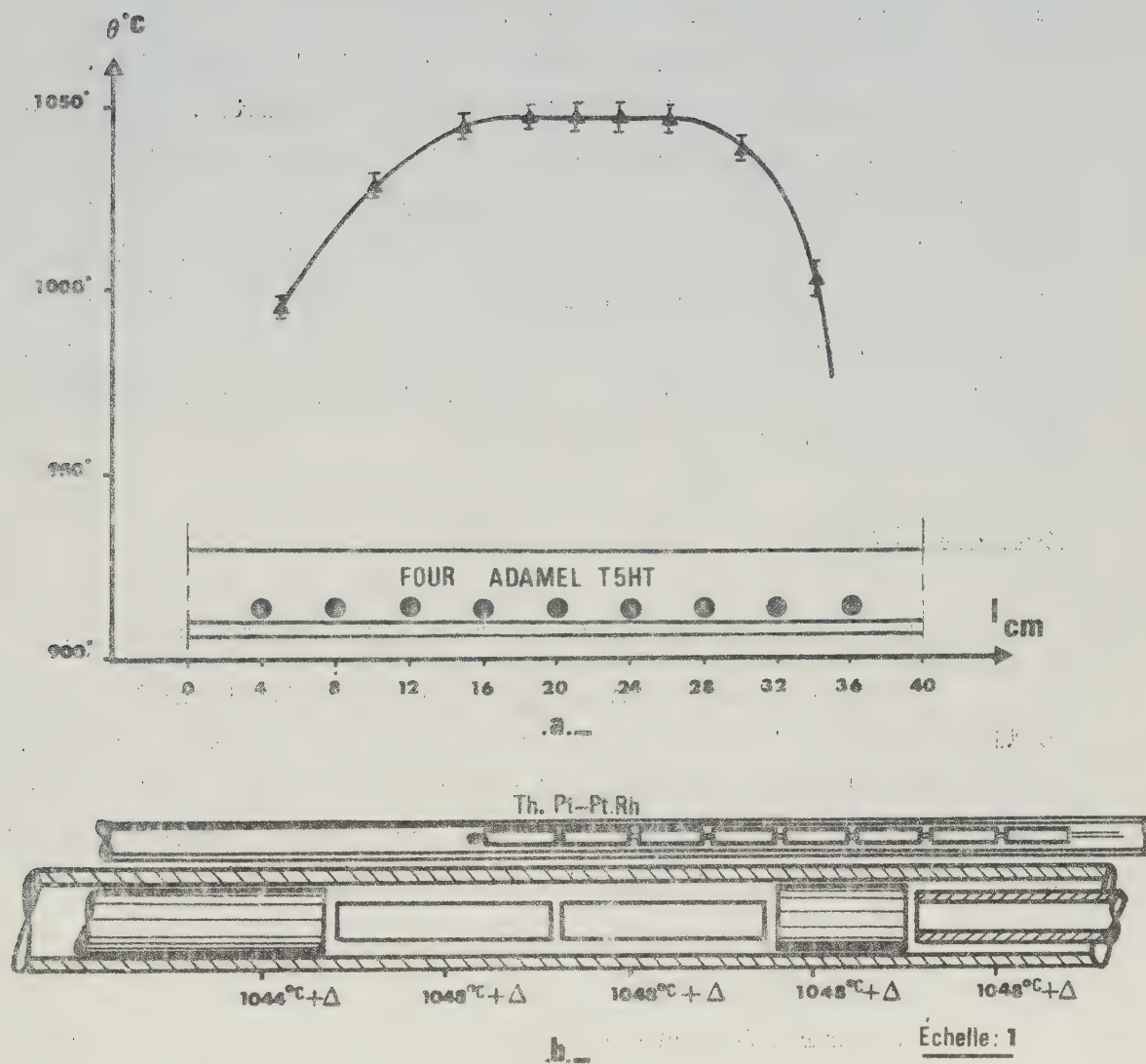


Fig. 8.- (a) VARIATION DE LA TEMPERATURE LE LONG DU TUBE LABORATOIRE
 (b) DETAIL DE LA CHAMBRE DE REACTION (cf. fig.7), $\Delta = \pm 3^{\circ}\text{C}$

sulfurique atteint le repère R2 dans le gazomètre G2, nous fermons le robinet V1, puis nous tournons V3 de façon à isoler le four qui est refroidi sous hydrogène (sortie S3, robinet V4 fermé).

Le condenseur retiré à froid est rincé à l'eau acidifiée. Le chlorure et le fer métallique qu'il contient passent en solution. Nous déterminons le nombre n_{Fe}^f d'atomes grammes de fer contenus dans la solution par la méthode de REINHARDT (³³), dont voici le principe : tous les ions fer sont réduits à l'état Fe^{+2} par un léger excès de chlorure stanneux, puis oxydés en Fe^{+3} par une solution titrée de bichromate de potassium en présence de di-phénylamine S. L'excès de chlorure stanneux qui réagirait avec le bichromate est éliminé par du chlorure mercurique. L'erreur que nous commettons sur n_{Fe}^f est inférieure à 1 %.

2.2.5. Résultats.

Nous déduisons des résultats expérimentaux donnés tableau 1 :

1°) - qu'une variation importante du débit n'entraîne pas une variation du nombre d'atomes-grammes de fer arrachés aux petits barreaux. Nous en déduisons d'une part que l'équilibre est effectivement atteint entre la phase gazeuse et la phase solide, d'autre part que les perturbations qu'entraînent les phénomènes de diffusion ont été évitées.

2°) - que seul le chlorure ferreux monomoléculaire FeCl_2 , se forme au cours de la réaction (cf. page 8).

Des mesures de perte de poids des barreaux de fer nous montrent que 95 % du chlorure de fer a été formé sur le premier barreau. D'ailleurs sur le premier barreau lui-même l'attaque est presque entièrement localisée sur le premier centimètre que rencontre le mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène. Cette observation confirme que, vis-à-vis des débits adoptés, la vitesse de la réaction chimique est importante.

Nous estimons que nous connaissons $n_{\text{H}_2}^f$, n_{HCl}^f , n_{Fe}^f avec une précision supérieure à 1 % ; l'erreur maximum commise sur la valeur de la constante d'équilibre est de 4 %.

$$K_{(\text{Fe})} = 0,47 \pm 0,02.$$

Tableau 1 : mesure de la constante d'équilibre $K_{(Fe)}$ de la réaction
 $\langle Fe \rangle + 2(HCl) = (FeCl_2) + (H_2)$ à 1050°C.

débit du mélange HCl-H ₂ cm ³ /mn	$n^i_{H_2}$ 10 ⁻³	n^i_{HCl} 10 ⁻³	n^f_{Fe} 10 ⁻³	$n^f_{H_2}$ 10 ⁻³	n^f_{HCl} 10 ⁻³	$K_{(Fe)}$
50	88,8	11,6	0,58	89,38	10,44	0,474
9	87,7	11,6	0,59	88,29	10,42	0,48
8	0	99,0	28,6	28,6	41,8	0,47

2.2.6. Conclusion.

SCHÄFER et KURT ⁽⁴⁹⁾ qui ont étudié la réaction du chlorure d'hydrogène sur la limaille de fer Armco pour des températures comprises entre 930 et 1100°C ont constaté que seul le chlorure ferreux monomoléculaire se forme. Pour une température de 1044°C, ils trouvent que la constante d'équilibre de la réaction :



est $K_{(Fe)} = 0,49$. Nous estimons que l'accord entre nos mesures et celles de SCHÄFER et KURT est satisfaisant (cf. fig. 10).

En conclusion nous retenons qu'à 1050°C la réaction :

$\langle Fe \rangle + 2(HCl) = (FeCl_2) + (H_2)$ s'effectue jusqu'à l'équilibre, même pour un débit de la phase gazeuse de 3 litres par heure et que la constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K_{(Fe)} = 0,47 \pm 0,02.$$

2.3. Etude de l'équilibre $\langle Cr \rangle + 2(HCl) = (CrCl_2) + (H_2)$

Nous procédons de la même façon que dans l'étude précédente : nous

remplaçons simplement les barreaux de fer par des barreaux de chrome (5x5x30mm) obtenus par frittage de chrome en poudre. Cependant nous devons tenir compte ici de deux facteurs importants : d'une part le chrome possède une plus grande affinité que le fer pour l'oxygène, d'autre part le point d'ébullition du chlorure de chrome se situe aux environ de 1300°C, alors que celui du chlorure de fer est de 1000°C environ. Pour éviter la formation de chlorure de chrome liquide au cours des expériences de cémentation, la valeur de la pression de chlorure d'hydrogène ne doit pas dépasser une certaine limite. Nous précisons cette limite au paragraphe 2.3.2.

2.3.1. Purification du mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène.

Les valeurs d'enthalpie libre standard fournies par KUBASCHEWSKI ⁽³⁰⁾ montrent que le chrome s'oxyde en Cr_2O_3 dès que la pression de vapeur d'eau atteint 5.10^{-4} atm. dans un mélange hydrogène vapeur d'eau à 1050°C. Le mélange H_2 -HCl est purifié de son oxygène par passage sur de l'amiante platiné à 600°C, puis séché dans un piège à neige carbonique - 70°C (fig. 6) ; la tension de vapeur saturante de l'eau à cette température est d'environ 3.10^{-6} atm.

Notons au passage qu'il est possible d'obtenir de jolis cristaux verts de Cr_2O_3 en laissant l'eau s'évaporer du piège à neige carbonique. Cette possibilité a d'ailleurs été signalée par VON MOERS ⁽⁵⁶⁾ qui a aussi préparé de façon analogue des carbures et des borures des métaux de transition.

2.3.2. Etude de l'équilibre $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = ((\text{CrCl}_2)) + (\text{H}_2)$.

Le dispositif expérimental employé est représenté figure 9. Dans le fond du tube laboratoire en mullite nous disposons du chrome en grains *, (Acieries de Genevilliers).

* composition du chrome

éléments	Cr	Al	Fe	C	Si	S	P	N ₂	O ₂	H ₂	Pb
concentration	99	0,25	0,3	0,02	0,05	0,025	0,001	0,02	0,12	0,001	0,02

L'étude de l'équilibre est divisée en deux parties :

1°) - la réaction $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) \longrightarrow ((\text{CrCl}_2)) + (\text{H}_2)$ est effectuée de gauche à droite. Après une montée en température sous courant d'hydrogène purifié, un courant d'HCl (débit 3 litres par heure) est admis dans le tube laboratoire. Le chlorure d'hydrogène réagit sur le chrome en donnant du chlorure de chrome gazeux et de l'hydrogène. Mais, à la différence de ce qui se passe au cours de l'action de HCl sur le fer, la pression de vapeur du chlorure de chrome atteint la pression saturante et du chlorure de chrome liquide se condense. La réaction de HCl sur Cr se poursuit ensuite jusqu'à ce que le mélange H_2 -HCl-CrCl₂ - dont la pression partielle est fixée - soit en équilibre avec le chrome, si du moins, la vitesse de la réaction est suffisante par rapport à la vitesse d'écoulement. Après quoi la phase gazeuse passerait sur les derniers grains de chrome sans réagir avec eux. Le mélange H_2 -HCl recueilli à la sortie du tube laboratoire est analysé. Les résultats de quatre mesures consécutives, effectuées après qu'un régime permanent se soit établi, sont donnés tableau 2, ligne 1.

2°) - la réaction est effectuée de droite à gauche : le courant de chlorure d'hydrogène est remplacé par un courant d'hydrogène pur qui réduit le chlorure de chrome liquide déposé au cours de la première partie de l'essai. Les analyses du mélange H_2 -HCl obtenu sont données tableau 2, ligne 2.

Tableau 2 : étude de l'équilibre $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = ((\text{CrCl}_2)) + (\text{H}_2)$ à 1050°C.

nature du gaz à l'entrée	concentration en chlorure d'hydrogène dans le mélange à la sortie			
HCl	13,5	14,3	14,9	12,8
H ₂	12,0	13,4	12,5	13,3

La concordance des deux séries de mesures indique qu'un état d'équilibre s'est établi dans le système $(\text{H}_2) (\text{HCl}) - \langle \text{Cr} \rangle - ((\text{CrCl}_2))$ et (CrCl_2) .

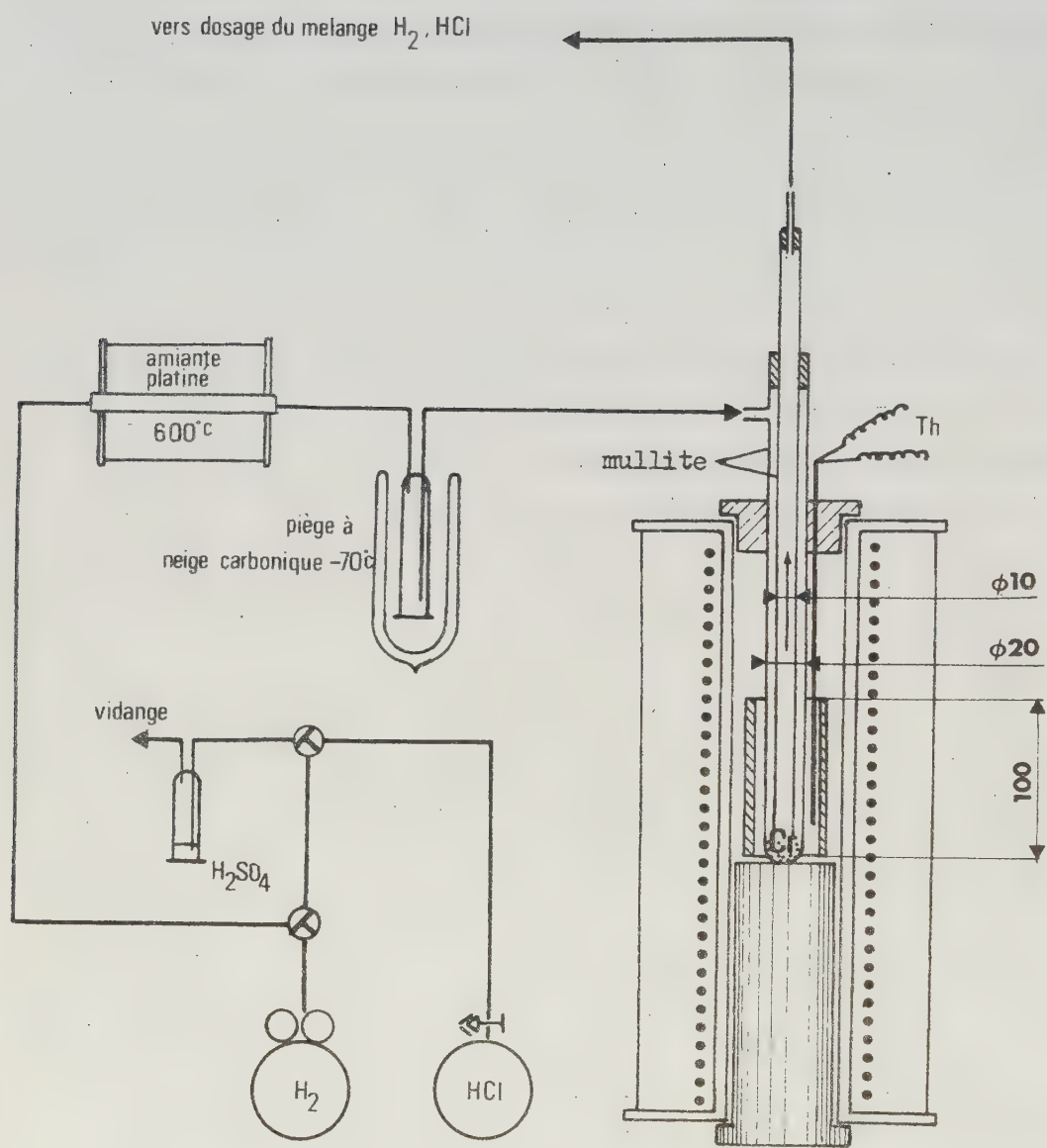


Fig. 9.- APPAREIL POUR L'ETUDE DE L'EQUILIBRE DE LA REACTION

$$Cr + 2 (HCl) = (CrCl_2) + (H_2)$$

L'indépendance entre les compositions de la phase gazeuse avant et après réaction - contrairement à ce qui se passe pour la réaction $\langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{FeCl}_2) + (\text{H}_2)$ (§ 2.2.) - provient de l'apparition d'une troisième phase, le chlorure de chrome liquide.

Calculons d'ailleurs le nombre R_s de relations (toutes variables auxiliaires éliminées) entre les concentrations finales et initiales des constituants qu'impose la conservation de la matière au cours de la réaction

$\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = ((\text{CrCl}_2)) + (\text{H}_2)$ et du transfert :

$$((\text{CrCl}_2)) = (\text{CrCl}_2)$$

$$R_s = C_f - r - \varphi_f$$

C_f : nombre final de constituants = 4.

r : nombre de réaction = 1.

φ_f : nombre final de phases en présence = 3.

d'où :

$$R_s = 4 - 1 - 3 = 0.$$

Il n'y a donc bien aucune relation entre les concentrations finales et initiales imposée par la conservation de la matière. Cela est d'ailleurs évident puisque à partir de l'état initial, T et P étant fixés, l'évolution jusqu'à l'équilibre conduit à un état bien déterminé. La phase gazeuse étant définie par deux concentrations, il y a nécessairement deux relations entre ces concentrations quand l'équilibre est atteint. Ces deux relations résultent justement des deux conditions d'équilibre :

$$\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = ((\text{CrCl}_2)) + (\text{H}_2)$$

et

$$((\text{CrCl}_2)) = (\text{CrCl}_2)$$

En résumé nous notons que la concentration en HCl dans le mélange HCl-H_2 en équilibre avec le chrome et le chlorure de chrome liquide est d'environ 13 %. Pour la même température JELLINEK et KOOP (²⁷) trouvent 12,5 % et DOERNER (¹⁴) entre 13,3 et 16 %.

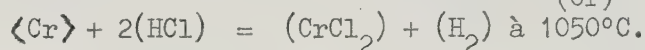
2.3.3. Etude de l'équilibre $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{CrCl}_2) + (\text{H}_2)$ à 1050°C.

Nous opérons suivant la même méthode que lors de l'étude de l'équi-

libre $\langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{FeCl}_2) + (\text{H}_2)$ (cf. § 2.2.). Mais cette fois nous réglons la concentration en HCl dans le mélange HCl-H₂ à une valeur inférieure à celle qui permettrait d'obtenir le chlorure de chrome à l'état liquide, c'est-à-dire inférieure à 13 % (cf. § 2.3.2.).

La méthode de dosage utilisée pour déterminer le nombre n_{Cr}^f d'atomes-grammes de chrome transportés sous forme de chlorure et déposés dans le condenseur est la même que celle qui nous a permis de doser le fer, à cette différence près que, cette fois, le chrome d'abord oxydé en Cr^{+6} par le persulfate de potassium, est réduit par une solution titrée de Fe^{+2} en présence de diphénylamine S.

Tableau 3 : Mesure de la constante d'équilibre $K_{(\text{Cr})}$ de la réaction :



débit cm^3/mn	$n_{\text{H}_2}^i$ 10^3	n_{HCl}^i 10^3	n_{Cr}^f 10^3	$n_{\text{H}_2}^f$ 10^3	n_{HCl}^f 10^3	$K_{(\text{Cr})}$
20	89,7	9,82	0,65	90,35	8,52	0,81
50	89,1	10,5	0,716	89,8	9,07	0,79
50	95,3	4,13	0,120	95,4	3,89	0,76
50	95,1	4,21	0,115	95,21	3,98	0,69

Les résultats donnés tableau 3 présentent une dispersion plus importante que ceux des mesures analogues effectuées sur le fer. Il faut sans doute en rechercher l'origine dans une réaction possible entre le chlorure de chrome et le réfractaire, plutôt que dans la formation d'un chlorure de chrome différent de CrCl_2 .

L'incertitude sur n_{Cr}^f et par conséquent sur $K_{(\text{Cr})}$ augmente lorsque n_{Cr}^f diminue, et il vaut mieux ne tenir compte que des deux premières mesures, pour déterminer la constante d'équilibre de la réaction :



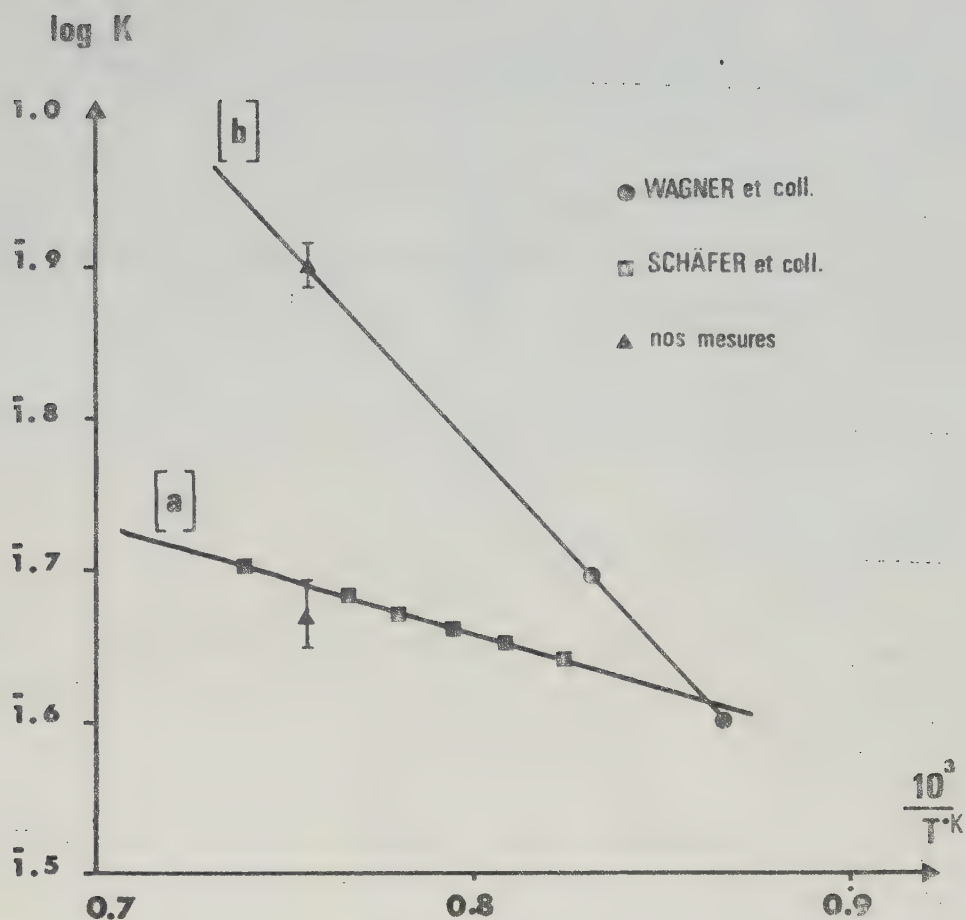


Fig. 10.- (a) CONSTANCE D'EQUILIBRE $K(\text{Fe})$ DE LA REACTION
 $\text{<Fe>} + 2 (\text{HCl}) = (\text{FeCl}_2) + (\text{H}_2)$
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

(b) CONSTANCE D'EQUILIBRE $K(\text{Cr})$ DE LA REACTION
 $\text{<Cr>} + 2 (\text{HCl}) = (\text{CrCl}_2) + (\text{H}_2)$
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

$$K_{(Cr)} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CrCl_2}}{P_{HCl}^2}$$

$$K_{(Cr)} = 0,80 \pm 0,03.$$

Cette réaction n'a été étudiée directement que par WAGNER et STEIN⁽⁵⁸⁾ qui donnent les valeurs suivantes de sa constante d'équilibre :

$$\frac{I}{K_{(Cr)}} = 2,5 \text{ à } 879^\circ\text{C}$$

$$\frac{I}{K_{(Cr)}} = 2,0 \text{ à } 930^\circ\text{C}.$$

Nous voyons sur la figure 10, où nous avons porté $\log K_{(Cr)}$ en fonction de $I/T^\circ K$, que notre résultat est en bon accord avec celui que permettent de prévoir ces mesures.

En plus de la détermination de la valeur numérique de $K_{(Cr)} = 0,80 \pm 0,03$ que nous utilisons plus loin, cette étude permet de vérifier que nous pouvons préparer un mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène-chlorure de chrome en équilibre avec le chrome, pour un débit de 3 litres par heure.

2.4. Etude expérimentale de la cémentation

Nous mesurons, en fonction du temps, la quantité de chrome déposé, la quantité de fer enlevé et la concentration en chrome à la surface d'un petit barreau de fer Armco cimenté par un mélange hydrogène-chlorure d'hydrogène-chlorure de chrome en équilibre avec le chrome.

2.4.1. Etude de la vitesse d'apport de chrome et de la vitesse de départ de fer.

Dispositif expérimental et conduite d'un essai

La conception de la chambre de cémentation se heurte à des difficultés dues :

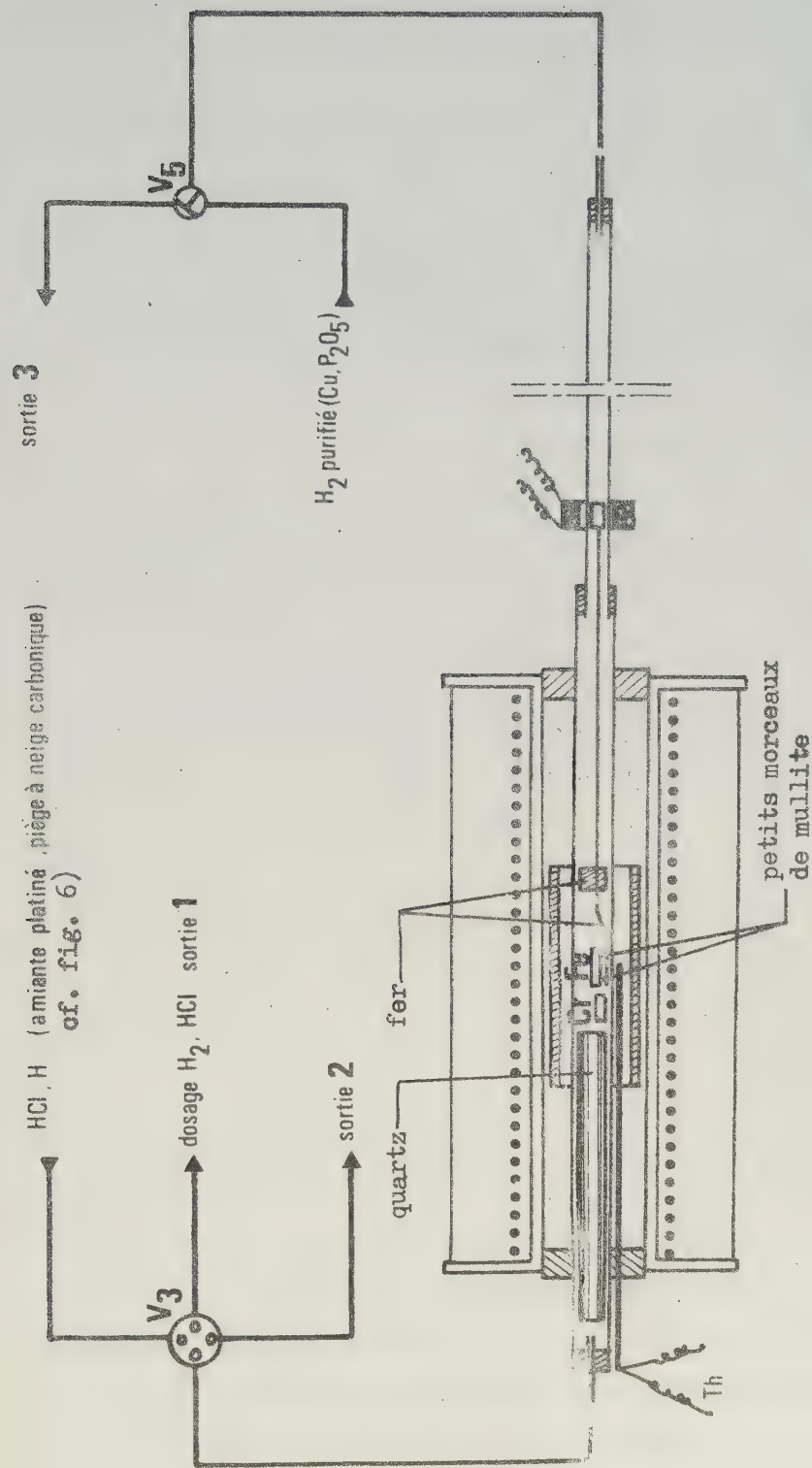


Fig. 11.- APPAREIL POUR LA CEMENTATION DU FER PAR UN MELANGE (H_2)-(HCl)-(CrCl₂).

Bien que l'échantillon ne repose pas directement sur la pelle en fer - il en est séparé par quelques petits morceaux de mullite -, la couche d'alliage Fe-Cr n'est pas d'épaisseur égale sur toute la surface de l'échantillon : elle est moindre sur la partie inférieure.

1°) - à la nécessité de donner à l'échantillon un environnement homogène, ainsi nous ne pouvons faire reposer l'échantillon par l'une de ses faces sur un support, sans risquer d'atténuer, dans une plus ou moins large mesure, l'effet de la cémentation sur cette face.

2°) - au fait que les chlorures de chrome et de fer se condensent dans les parties froides du tube laboratoire.

Dans le premier dispositif que nous avons construit, représenté figure 11, le four est horizontal et l'échantillon de fer Armco (3x5x25 mm, poli au papier 600) repose sur une pelle par l'intermédiaire de petits morceaux de mullite ; la pelle est manoeuvrée à l'aide d'un électroaimant ; la chambre de réaction est fermée par deux cylindres pleins.

L'échantillon est disposé dans la chambre de réaction lorsque le four est froid. Le chauffage du four s'effectue sous courant d'hydrogène purifié entrant par V5 et sortant par S2, le mélange H_2 -HCl balaye l'installation jusqu'à la sortie S1. Lorsque la température du centre du four, mesurée par un thermocouple, est stable, nous arrêtons l'arrivée d'hydrogène, tournons V5 puis V3 : le mélange H_2 -HCl, débit 3 litres par heure, est introduit dans le tube laboratoire ; étant donnée la valeur faible du volume qui sépare V3 de la chambre de réaction, la cémentation de l'échantillon commence presque aussitôt. Pour arrêter la cémentation, nous retirons la pelle porte-échantillon : en moins d'une minute, l'échantillon est suffisamment refroidi pour que les réactions chimiques et les phénomènes de diffusion en phase métallique soient bloqués. Une coupe métallographique montre que la face intérieure de l'échantillon est moins cémentée que les autres.

Pour pallier cet inconvénient nous avons construit un deuxième appareillage ou, plus exactement, aménagé celui qui est représenté figure 9 en y ajoutant un sas (fig. 12). L'échantillon de fer Armco (3x5x25 mm, poli au papier 600) est percé d'un trou ($\varnothing$: 1 mm) par lequel il est accroché au bout d'un fil de chromel. Le chauffage du four s'effectue sous courant d'hydrogène purifié entrant par la vanne V3 et sortant par S1. Lorsque la température du four est constante, nous ouvrons la pince 1 et descendons l'échantillon dans le sas, la pince 1 est resserrée mais sans empêcher le fil de chromel de coulisser, le sas est balayé par de l'argon. En tournant V3 nous remplaçons l'hy-

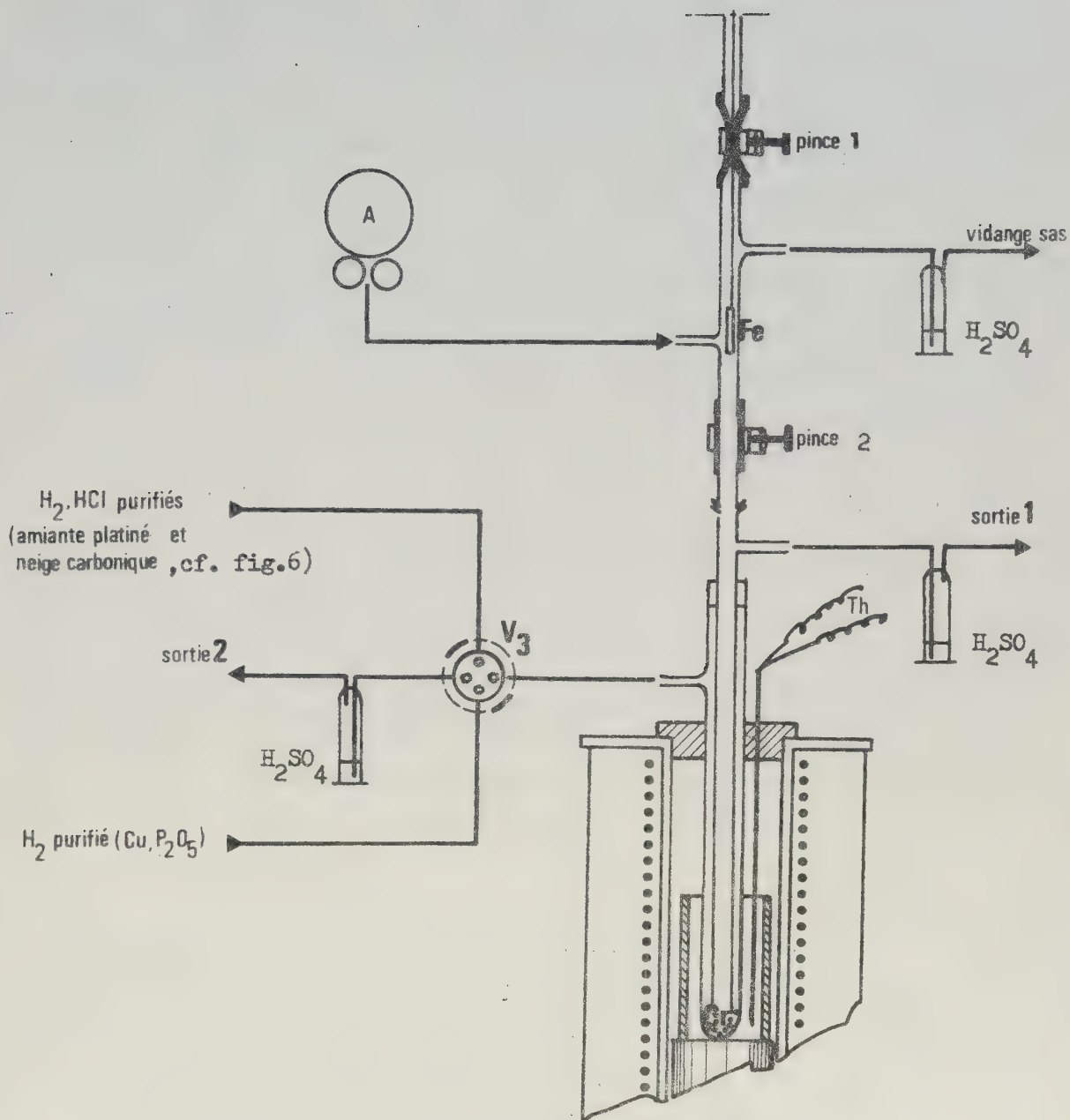


Fig. 12.-- APPAREIL POUR L'ETUDE DE LA VITESSE DES REACTIONS DE CEMENTATION DU FER PAR UN MELANGE (H₂)-(HCl)-(CrCl₂).

Quelques gouttelettes de chlorure de chrome et de fer, condensées dans le haut du tube laboratoire, retombent sur l'échantillon de fer pendant le traitement.

hydrogène qui circule dans le tube laboratoire par le mélange H_2 -HCl, débit 3 litres par heure. Une vingtaine de minutes après, nous desserrons la pince 2 et descendons l'échantillon, la pince 2 est alors refermée. De temps en temps le fil porte-échantillon est tourné autour de son axe. Pour arrêter la cémentation, l'échantillon est remonté dans le haut du tube laboratoire, puis une fois complètement froid, sorti par le sas.

Entre chaque essai le four reste chaud mais le tube laboratoire est balayé par de l'hydrogène qui réduit les chlorures déposés sur les parois.

Malgré cette précaution, la surface des échantillons présente, lorsque nous l'observons au microscope, quelques auréoles de forme circulaire, très certainement dues à la chute de quelques gouttelettes de chlorure sur l'échantillon pendant la cémentation. Nous estimons cependant que ces légères perturbations ne peuvent affecter le résultat des mesures.

Dosage du chrome déposé sur l'échantillon

L'échantillon est dissous dans l'acide chlorhydrique 12N. Les ions Fe^{+2} sont oxydés en Fe^{+3} par HNO_3 16N. Puis les ions Cl^- et NO_3^- sont remplacés par SO_4^{-2} et PO_4^{-3} . Les ions Cr^{+3} sont oxydés en Cr^{+6} par $K_2S_2O_8$ en présence de Ag_2SO_4 jouant le rôle de catalyseur. Les ions Cr^{+6} sont alors dosés par une solution titrée de Fe^{+2} en présence de diphénylamine S. L'oxydation des ions Fe^{+2} et Cr^{+3} constitue l'étape délicate du dosage.

Résultats

1°) - variation de poids de l'échantillon.

Nous constatons que la variation de poids de l'échantillon (tableau 4) est très faible vis-à-vis de l'apport de chrome et pratiquement indépendante de la durée du traitement. Apparemment tout se passe comme si le processus de cémentation ne faisait intervenir ni l'hydrogène ni le chlorure d'hydrogène, mais était simplement réglé par la réaction :



2°) - poids de chrome déposé en fonction du temps.

Le poids de chrome déposé est pratiquement proportionnel à la racine carrée de la durée du traitement (fig. 13).

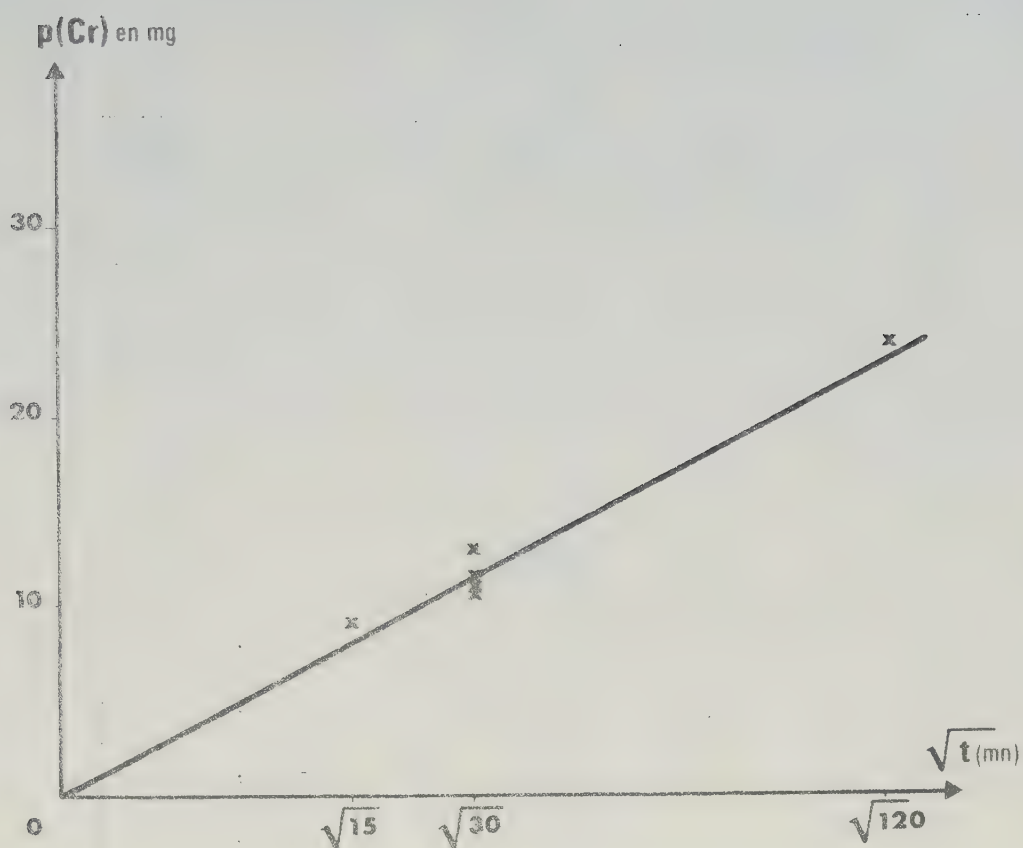


Fig. 13.- POIDS DE CHROME DEPOSE AU COURS DE LA CEMENTATION

D'UNE EPROUVETTE DE FER-ARMCO (3x5x25 mm), (cf. fig.12).

Composition du mélange (H ₂)-(HCl) admis dans le tube laboratoire	{	(H ₂)	: 89 %
		(HCl)	: 11 %

Composition, calculée, du mélange cémentant, supposé en équilibre avec le chrome.	{	(CrCl ₂)	: 0,8 %
		(H ₂)	: 89,8 %
		(HCl)	: 9,4 %

Tableau 4 : variation de poids de l'échantillon en fonction des conditions expérimentales de cémentation.

concentration en HCl dans le mélange HCl-H ₂	durée de l'essai	variation de poids de l'échantillon mg/cm ²
10,5 %	1h30mn	+ 0,3
10 %	1h30mn	+ 0,1
12 %	30mn	+ 0,07
7 %	30mn	+ 0,0
7 %	30mn	+ 0,05
3,5 %	15mn	+ 0,4
3,9 %	30mn	+ 0,07
3,5 %	4h	- 0,1
11 %	15mn	+ 0,05
11 %	30mn	+ 0,04
11 %	2h	+ 0,01

2.4.2. Mesure de la concentration en chrome à la surface des échantillons cémentés.

Dispositif expérimental et conduite d'un essai de cémentation.

Pour éviter une perturbation éventuelle de la surface de l'échantillon pendant la cémentation ou au cours du refroidissement nous utilisons le dispositif représenté figure 13. Il s'agit de l'appareil dans lequel nous avons déjà étudié les équilibres $\langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{FeCl}_2) + (\text{H}_2)$ et $\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{HCl}) = (\text{CrCl}_2) + (\text{H}_2)$, auquel nous avons adjoint un sas. L'ensemble du dispositif est représenté figure 14. Le tube est balayé pendant le traitement par un léger courant d'argon purifié pour éviter un dépôt de chlo-

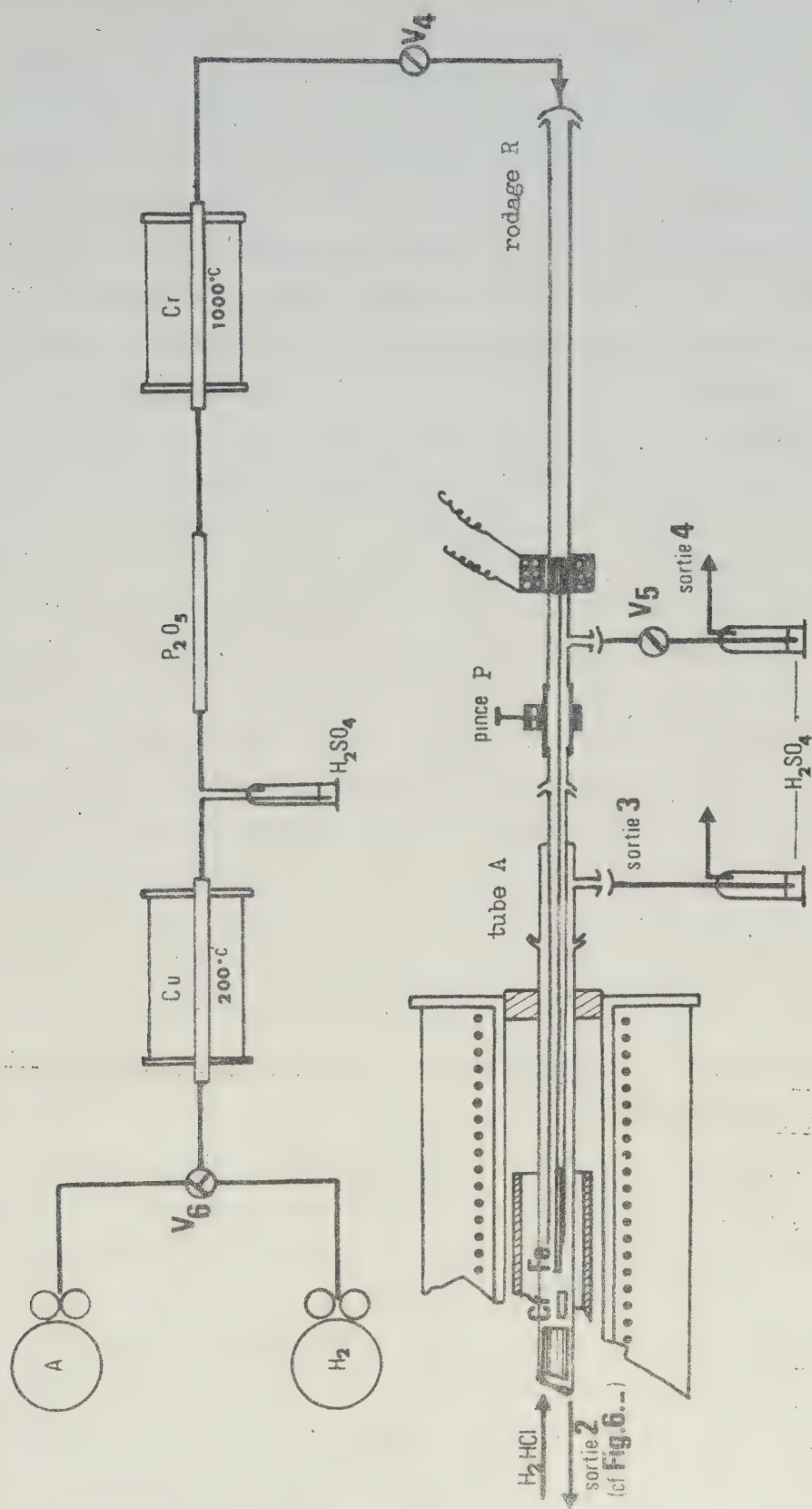


Fig. 14.-- APPAREIL POUR L'ETUDE DE LA CEMENTATION DU FER PAR UN MELANGE $(H_2)-(HCl)-(CrCl_2)$ PERMETTANT D'EVITER LES DEPOTS DE GOUTTELETTES DE CHLORURES LIQUIDES SUR LA SURFACE DES ECHANTILLONS.

Pendant le traitement, un léger courant d'argon balaye l'intérieur du tube A - par où sera retiré l'échantillon une fois cimenté - et en interdit l'accès aux chlorures de chrome et de fer.

rure : l'intérieur du tube reste toujours propre et l'échantillon peut y circuler, lors de son refroidissement, sans risque de contamination.

Voici en détails la conduite d'un essai. Le four est déjà chaud, un courant d'hydrogène purifié, arrivant par la vanne V4, balaye l'installation et sort par les sorties 2 et 3. Nous fermons V4 et la pince P, ouvrons le rodage R par où nous introduisons l'échantillon de fer Armco (50x3x1 mm, poli au papier 600) accroché au bout d'un fil rigide de chromel, lequel est lui-même terminé par un noyau de fer doux. Le rodage R fermé, nous ouvrons V5 et V4 : le sas est balayé par de l'hydrogène, puis nous desserrons la pince P et fermons V5 : l'hydrogène sort par les sorties 3 et 2, l'installation est balayée par l'hydrogène. Nous poussons l'échantillon jusqu'au centre du four, tout près du barreau de chrome. L'hydrogène est remplacé par de l'argon dont le débit est réglé à $15 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Une quinzaine de minutes après, nous tournons V3 et le mélange HCl-H_2 arrive presque aussitôt dans la chambre de cémentation. Le débit et la composition du mélange sont les mêmes que lors de nos précédents traitements : 3 l/h, H_2 : 89 %, HCl : 11 %. Les gaz sortent par la sortie 3.

Pour arrêter la cémentation, nous tirons l'échantillon dans la partie froide du tube A. La vitesse de refroidissement est très rapide : en quelques dizaines de secondes la température de la surface de l'échantillon a suffisamment diminuée pour que les phénomènes de diffusion intermétallique soient bloqués. Puis l'échantillon est retiré jusque dans le sas. Nous ouvrons V5, serrons la pince P, arrêtons le courant de HCl-H_2 , fermons V4, ouvrons le rodage R et remplaçons l'échantillon par le suivant.

Méthode de mesure de la concentration en chrome à la surface de l'échantillon : la sonde de CASTAING (³⁹).

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons accélérés sous 30 KV. Le rayonnement de fluorescence X, qui provient en gros d'une zone de $1\mu^2$ de surface et de 1μ de profondeur, est analysé par un spectrographe X calé sur la raie $K\alpha$ de l'élément à analyser.

CASTAING (¹⁰) a montré qu'en première approximation le rapport de l'intensité d'une raie caractéristique de l'élément A, $K\alpha(A)$ par exemple, émise par l'alliage A-B à l'intensité de la même raie émise par un étalon de l'élément A pur, est égal à la concentration massique $C'(A)$ de A dans A-B :

$$C'(A) = \frac{\frac{n(A)}{t - \tau n(A)} - f_c}{\frac{n_o(A)}{t - \tau n_o(A)} - f_{o_c}}$$

$n(A)$: nombre de photons $X - K_{\alpha}(A)$ - émis pendant t secondes par l'échantillon à analyser.

$n_o(A)$: nombre de photons $X - K_{\alpha}(A)$ - émis pendant t secondes par l'étalon de l'élément A pur.

f_c : nombre de photons X émis par seconde par l'échantillon à analyser, dus au fond continu et dont la longueur d'onde est voisine de $K_{\alpha}(A)$.

f_{o_c} : nombre de photons X émis par seconde par l'étalon de l'élément A pur, dus au fond continu.

τ : temps mort caractéristique du compteur.

En fait, l'intensité de la raie $K_{\alpha}(A)$ peut être légèrement supérieure (ou inférieure) à celle qu'entraînerait la loi de proportionnalité ci-dessus : il faut tenir compte du fait qu'une raie de l'élément B (ou $K_{\alpha}A$) peut exciter la fluorescence de $K_{\alpha}(A)$ (ou d'une raie de B). C'est le cas des alliages Fe-Cr où $K_{\alpha}(Fe) - \lambda = 1,85 \text{ \AA}$ - excite la fluorescence de $K_{\alpha}(Cr) - \lambda = 2,28 \text{ \AA}$ - et de $K(Cr) - \lambda = 2,15 \text{ \AA}$.

Les corrections de fluorescence et d'adsorption $\Delta C(A)/C(A)$ déterminées (³⁹) pour chaque valeur de la composition de l'alliage A-B permettent de calculer la concentration $C(A)$ de A dans A-B :

$$C(A) = C'(A) \left(1 + \frac{\Delta C(A)}{C(A)} \right)$$

Ces corrections étant faites, la précision relative des mesures de concentration dans un alliage Fe-Cr est de l'ordre de 1 à 2 %.

Résultats.

Les analyses sont effectuées sur la surface de l'extrémité amont - la première atteinte par le mélange cémentant - des échantillons.

Pour un traitement de cémentation de 10 minutes, la concentration en chrome mesurée est comprise entre 60 et 66 % ; pour un traitement de 2 heures, elle est comprise entre 75 et 84 %.

Discussion. Plusieurs raisons font que nous devons nous contenter

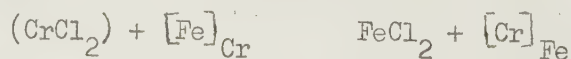
de considérer ces mesures sous un aspect qualitatif : d'une part les surfaces que nous venons d'observer ne sont pas préparées métallographiquement, et cela explique peut être pourquoi la concentration varie apparemment d'un point de la surface à un autre ; d'autre part s'il est évident que la concentration en chrome dans les couches les plus superficielles de l'échantillon est plus forte que la concentration moyenne sur une épaisseur de 1μ , nous ignorons l'importance de cet abaissement apparent de la concentration. En annexe, nous essayons, en faisant appel aux données de la bibliographie sur le système fer-chrome, de tracer les courbes concentration-profondeur correspondant à des expériences de diffusion de 10 mn et de 2 heures. Il ressort de cette étude, si l'on admet que la concentration mesurée par la sonde correspond effectivement à la concentration moyenne sur 1μ , que nos mesures sont parfaitement compatibles avec une concentration en chrome tendant vers 100 % à la surface de la partie amont des échantillons cimentés.

2.5. Interprétation des résultats expérimentaux de la cémentation du fer par le chrome

2.5.1. Réaction d'échange et réalisation d'un équilibre à l'interface gaz-métal au cours de la cémentation.

L'étude expérimentale des chapitres 2.1. et 2.2. montre qu'un état d'équilibre s'établit rapidement dans les systèmes Fe-HCl-H₂ et Cr-HCl-H₂. D'autre part lors de la cémentation par une phase gazeuse en équilibre avec le chrome, la concentration en chrome à la surface de l'extrémité amont des échantillons atteint rapidement une valeur élevée proche de 100 %.

Ces faits conduisent à penser qu'un état d'équilibre ou de quasi-équilibre s'établit à l'interface gaz-métal au cours du traitement. Mais alors, il convient d'expliquer comment cet état d'équilibre peut être obtenu par la réaction d'échange énoncée plus haut :



qui décrit, globalement au moins, le résultat de l'interaction gaz-métal.

Supposons, avec WAGNER et STEIN (⁵⁸), qu'un état d'équilibre s'établisse instantanément à l'interface gaz-métal.

Considérons un volume V de gaz cémentant qui contient, avant d'avoir réagi avec l'échantillon de fer, n_{Cr} moles de $CrCl_2$, n_{H_2} moles de H_2 , n_{HCl} moles de HCl . Après avoir quitté l'échantillon ces différentes quantités sont devenues respectivement : n'_{Cr} , n'_{H_2} , n'_{HCl} , d'autre part n'_{Fe} moles de $FeCl_2$ ont été formées.

La quantité $\Delta n_{Cr} = n_{Cr} - n'_{Cr}$ moles de $CrCl_2$ a été réduite en chrome et a diffusé dans l'échantillon.

La quantité $\Delta n_{Fe} = n'_{Fe}$ représente le nombre de moles de fer enlevées à l'échantillon sous forme de chlorure de fer.

Nous supposons que le mélange cémentant, en équilibre avec le chrome avant d'arriver sur l'échantillon, est, lorsqu'il quitte l'échantillon, en équilibre avec sa surface (partie aval).

Nous nous proposons de calculer le rapport : $-\frac{\Delta n_{Cr}}{\Delta n_{Fe}}$

Soient :

a'_{Cr} : l'activité du chrome à la surface de l'échantillon (partie aval).

a'_{Fe} : l'activité du fer à la surface de l'échantillon (partie aval).

Explicitons les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



$$K(Cr) = \frac{P(H_2) \cdot P(CrCl_2)}{P(HCl)^2 \cdot a(Cr)}$$

et



$$K(Fe) = \frac{P(H_2) \cdot P(FeCl_2)}{P(HCl)^2 \cdot a(Fe)}$$

Nous pouvons remplacer la pression partielle de chacun des constituants par le nombre de moles correspondant (réactions sans variation de volume). D'où :

$$n(Cr) = K(Cr) \frac{n(HCl)^2}{n(H_2)}$$

$$n'(Cr) = K(Cr) \frac{n'(HCl)^2}{n'(H_2)} \cdot a'(Cr)$$

et

$$n'(Fe) = K(Fe) \frac{n'(HCl)^2}{n'(H_2)} \cdot a'(Fe)$$

finalement :

$$\frac{\Delta n(\text{Cr})}{\Delta n(\text{Fe})} = \frac{K(\text{Cr})}{K(\text{Fe})} \cdot \frac{R - a'(\text{Cr})}{a'(\text{Fe})}$$

en posant :

$$R = \left(\frac{n(\text{HCl})}{n'(\text{HCl})} \right)^2 \cdot \frac{n'(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2)}$$

$n'(\text{HCl})$ et $n'(\text{H}_2)$ s'expriment facilement en fonction de $n(\text{HCl})$, $n(\text{H}_2)$, $\Delta n(\text{Cr})$ et $\Delta n(\text{Fe})$:

$$n'(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) + 2 \Delta n(\text{Cr}) - 2 \Delta n(\text{Fe})$$

$$n'(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) - \Delta n(\text{Cr}) + \Delta n(\text{Fe})$$

et :

$$R = \frac{1 - \frac{\Delta n(\text{Cr}) - \Delta n(\text{Fe})}{n(\text{H}_2)}}{\left[1 + 2 \frac{\Delta n(\text{Cr}) - \Delta n(\text{Fe})}{n(\text{HCl})} \right]^2}$$

R est un nombre voisin de 1, d'autant plus voisin que le débit de gaz cimentant est grand par rapport aux vitesses de diffusion du fer et du chrome, c'est-à-dire que les n_{H_2} et n_{HCl} sont grands par rapport aux Δn_{Cr} et Δn_{Fe} . Posons $R = 1$. Alors :

$$\frac{\Delta n_{\text{Cr}}}{\Delta n_{\text{Fe}}} = \frac{K(\text{Cr})}{K(\text{Fe})} \cdot \frac{1 - a'_{\text{Cr}}}{a'_{\text{Fe}}}$$

En utilisant le diagramme d'activité du système fer-chrome (fig. 16) tracé par JEANNIN et coll. ⁽²⁸⁾ dans le domaine de température 1000 à 1300°C, il est possible de calculer $\frac{\Delta n_{\text{Cr}}}{\Delta n_{\text{Fe}}}$ en fonction des valeurs de la concentration en chrome à l'extrémité aval de la surface de l'échantillon.

Le tableau suivant montre que le rapport $\frac{\Delta n_{\text{Cr}}}{\Delta n_{\text{Fe}}}$ est voisin de l'unité lorsque la concentration en chrome à l'extrémité aval de l'échantillon est comprise entre 40 et 100 %.

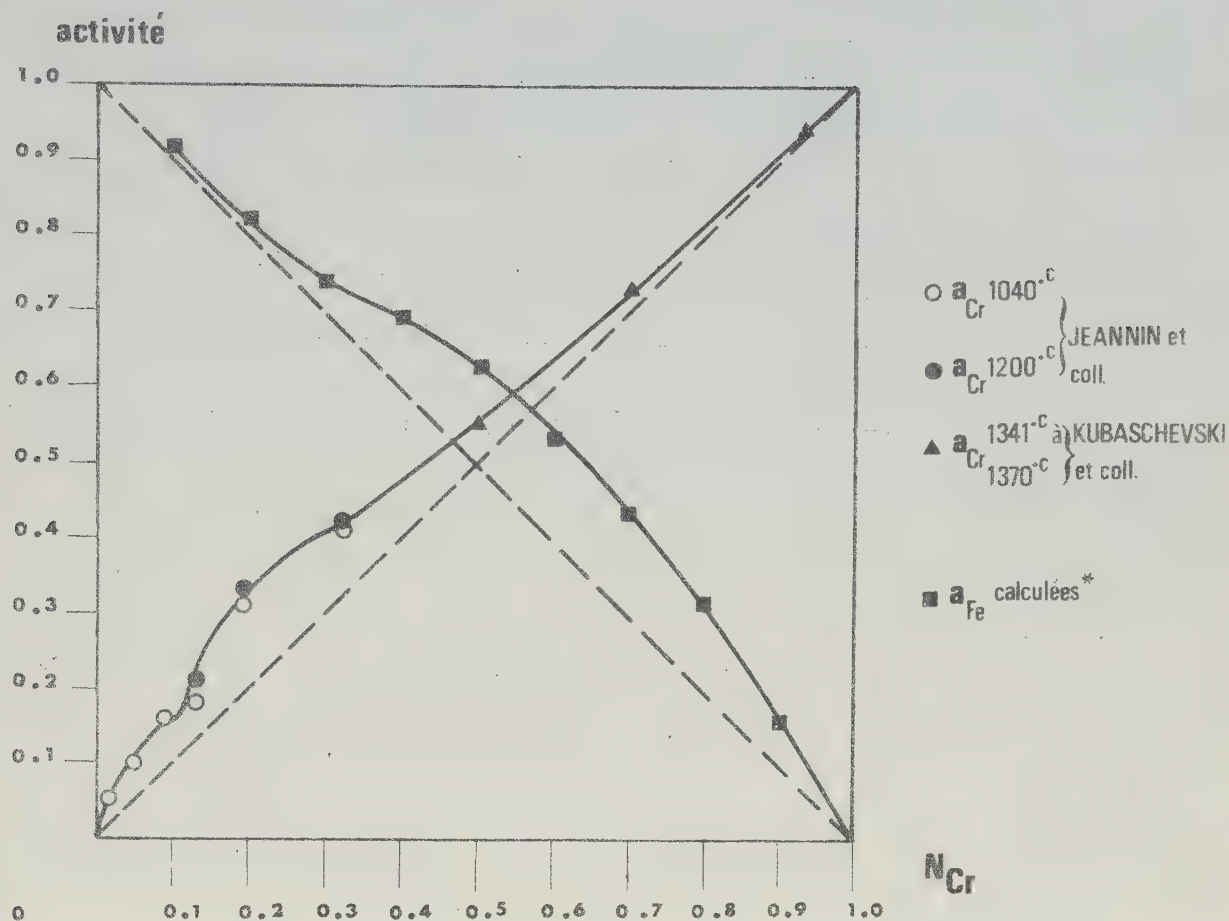


Fig. 16.- ACTIVITES DE Fe ET DE Cr DANS LES ALLIAGES Fe-Cr, JEANNIN ET COLL. (28).

* L'activité de Fe est calculée à partir de l'activité de Cr par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM.

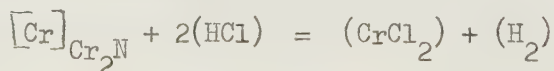
% Cr	40	60	80	100
$1 - a'_{Cr}$	0,525	0,325	0,18	
a'_{Fe}	0,68	0,525	0,30	
$\frac{n_{Cr}}{n_{Fe}}$	1,3	1,05	1,02	1,06

Des observations (chapite 4), effectuées une fois terminées les expériences décrites dans ce chapitre, montrent que la surface de l'échantillon est recouverte, au moins partiellement, après cémentation d'une mince pelli-
cule (500 à 1000 Å) de nitrure de chrome et de fer: $(Cr_x Fe_{1-x})_2 N_y$ $0,83 < x < 1$
(cf. § 4.4.3.). $0,76 < y < 1$

Comme les données thermodynamiques, compte tenu de leur imprécision, ne permettent même pas d'affirmer avec certitude que l'azote contenu, soit dans l'atmosphère de cémentation, soit dans le fer Armco, s'y trouve en quantité suffisante pour permettre la formation du nitrure au cours du traitement, nous avons préféré supposer, dans l'exposé du présent chapitre, l'hypothèse la plus simple : formation du nitrure au cours du refroidissement.

Il reste maintenant à analyser de quelle façon la valeur, calculée plus haut, du rapport $\frac{\Delta n_{Cr}}{\Delta n_{Fe}}$ recouvrirait l'échantillon pendant le traitement de cémentation.

S'il en est ainsi, il faut admettre que le chrome déposé en amont de l'échantillon dans le tube laboratoire est, lui aussi, recouvert de nitrure de chrome et que la constante d'équilibre $K_{(Cr)}$ mesurée plus haut (cf. § 2.3.) correspond à la réaction :



Comme précédemment le rapport $\frac{\Delta n_{Cr}}{\Delta n_{Fe}}$ est calculable à l'aide de la formule :

$$\frac{\Delta n_{Cr}}{\Delta n_{Fe}} = \frac{K_{(Cr)}}{K_{(Fe)}} \frac{1 - a'_{Cr}}{a'_{Fe}}$$

où a'_{Cr} et a'_{Fe} représentent respectivement les activités du chrome et du fer dans le nitrure $(Cr_x Fe_{1-x})_2 N_y$. Les valeurs a'_{Cr} et a'_{Fe} sont inconnues sauf, évidemment, dans le cas où l'on peut supposer que le nitrure est en équilibre avec la solution solide fer-chrome, c'est-à-dire dans le cas où y est minimum. Nous estimons que cette condition est effectivement réalisée au cours de nos essais pour les raisons suivantes :

1°) - la pression partielle d'azote dans l'atmosphère de cémentation (4.10^{-3} atm., cf. § 2.2.3.) est de l'ordre de grandeur de la pression de dissociation du nitrure $Cr_2 N$ ($1,3.10^{-3}$ atm., cf. § 4.4.2.). Cette dernière valeur est d'ailleurs très probablement augmentée puisque, dans le nitrure, des atomes de fer se substituent en partie à ceux de chrome.

2°) - bien que le coefficient de diffusion de l'azote à travers le nitrure de chrome soit relativement faible : 10^{-9} cm²/s à 1050°C ⁽⁶¹⁾ un équilibre peut s'établir entre le nitrure et la solution Fe-Cr sous jacente étant donnée la minceur de la couche de nitrure : 500 à 1000 Å.

Ainsi, nous pouvons estimer que la présence éventuelle d'une mince couche de nitrure de chrome à la surface des échantillons cimentés ne modifie pas le résultat auquel nous sommes parvenus : l'existence d'un état d'équilibre à l'interface gaz-métal lors de la cémentation du fer par un mélange H_2 -HCl-CrCl₂ en équilibre avec le chrome, entraîne une quasi égalité entre le nombre d'atomes de chrome déposé et le nombre d'atomes de fer enlevé.

2.5.2. Rôle des phénomènes de diffusion intermétallique lors de la cémentation du fer par le chrome.

La quantité de chrome déposé est, grosso modo, proportionnelle à la racine carrée de la durée du traitement (fig. 13).

Examinons maintenant dans quelle mesure cette relation peut s'expliquer dans l'hypothèse où la réaction $(CrCl_2) + [Fe]_{Cr} \longrightarrow (FeCl_2) + [Cr]_{Fe}$ permet à un équilibre de s'établir à l'interface gaz-métal.

WAGNER ⁽⁵⁹⁾ a étudié le problème de la diffusion du chrome dans le fer à partir d'un courant de H_2 -HCl-CrCl₂.

Il suppose qu'en chaque point de la surface du métal un équilibre s'établit entre la phase gazeuse et la phase solide. Au cours de son passage sur l'échantillon, le mélange cimentant s'appauvrit en CrCl₂, si bien que la

concentration en chrome à la surface décroît de la partie amont vers la partie aval.

WAGNER néglige l'existence de la phase γ , présente au coeur de l'échantillon pendant le traitement, et il suppose que dans la phase α Fe-Cr le coefficient de diffusion intermétallique D ne dépend pas de la composition. Cette dernière hypothèse, sans laquelle l'intégration de la loi de FICK devient trop difficile, donne aux résultats la valeur d'une approximation très grossière puisque le coefficient de diffusion D varie de 10^{-12} cm²/s pour Cr = 100 % à $2 \cdot 10^{-9}$ pour Cr = 20 % (cf. annexe).

WAGNER aboutit finalement à l'expression suivante :

$$\frac{C_o - C_f}{C_o} \approx \frac{K \cdot L}{\sqrt{\pi} \cdot h \cdot w} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (1)$$

C_o : concentration en Cr de la surface de l'échantillon extrémité amont.

C_f : concentration en Cr de la surface de l'échantillon extrémité aval.

K : $\frac{\text{nombre de moles de CrCl}_2/\text{cm}^3 (\text{phase gazeuse})}{\text{nombre d'atomes de Cr}/\text{cm}^3 (\text{phase solide})}$

h : hauteur du flux gazeux au-dessus de l'échantillon.

w : vitesse linéaire du flux gazeux.

D : coefficient de diffusion intermétallique.

L : longueur de l'échantillon.

t : durée du traitement.

Dans les expériences de cémentation que nous avons réalisées, les paramètres de l'équation (1) ont les valeurs numériques suivantes :

$$C_o = 1$$

$$K = 0,4 \cdot 10^6 \text{ (pour un mélange HCl-H}_2 \text{ où HCl = 11 \%)}.$$

$$h = 0,25 \text{ cm.}$$

$$w = 1 \text{ cm/s.}$$

$$L = 2,5 \text{ cm.}$$

$$D : 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

Avec ces valeurs numériques l'équation (1) s'écrit :

$$1 - C_f = 2 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (2)$$

L'existence d'un état d'équilibre à l'interface gaz-métal impose qu'à chaque instant la quantité de chrome déposé Δm soit proportionnelle à $1 - C_f$ puisqu'en première approximation l'activité du chrome est égale à sa concentration (fig. 16).

L'expression totale de Δm est :

$$\Delta m = \frac{v}{V} \cdot M \cdot K_{(Cr)} \cdot \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} \cdot (1 - C_f) \cdot l \cdot \Delta t \quad (3)$$

où :

v : débit du mélange cémentant : $0,835 \text{ cm}^3/\text{s}$.

V : volume d'une mole de gaz : $22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$.

M : masse atomique du chrome : $52 \cdot 10^3 \text{ mg}$.

$K_{(Cr)} \cdot \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$ = pourcentage de CrCl_2 dans la phase gazeuse en équilibre avec le chrome = $0,8 \cdot 10^{-2}$ lorsque le mélange H_2 -HCl contient 11 % d'HCl à l'entrée du tube laboratoire.

l : largeur totale de l'échantillon : $2(0,3 + 0,5) = 1,6 \text{ cm}$.

Avec ces valeurs numériques :

$$\frac{\Delta m_{(mg)}}{\Delta t_{(s)}} = 2,48 (1 - C_f) \cdot 10^{-2} \quad (4)$$

La quantité totale m de chrome déposé pendant la durée t est :

$$m = \int_0^t 2,48 \cdot 10^{-2} (1 - C_f) dt \quad (5)$$

soit en utilisant (2)

$$m_{(mg)} = 10^5 \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{t} \quad (6)$$

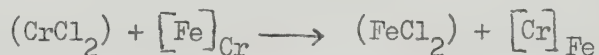
L'équation (6) montre que la quantité de chrome déposé est proportionnelle à la racine carrée de la durée du traitement ; elle permet aussi de calculer cette quantité m ou, plus exactement, les limites entre lesquelles doit être compris m puisque D varie entre $2 \cdot 10^{-9}$ et $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ainsi pour un traitement de 30 mn, m doit être compris entre 4,25mg et 190 mg, l'expérience (fig. 13) donne : $12 \text{ mg} < m < 14,5 \text{ mg}$.

2.6. Conclusion

Nous avons étudié l'interaction gaz-métal au cours de la cémentation du fer par un mélange H_2 -HCl-CrCl₂ en équilibre avec le chrome.

Le résultat global de cette interaction se traduit par la réaction :



la quantité de chrome déposé étant, grosso modo, proportionnelle à la racine carrée de la durée du traitement.

La mise en équilibre rapide des systèmes H_2 -HCl-Cr et H_2 -HCl-Fe, l'obtention d'une concentration en chrome très élevée à la surface de l'extrémité de l'échantillon la première atteinte par le flux cémentant suggèrent qu'un état d'équilibre ou de quasi équilibre peut aussi s'établir rapidement à l'interface gaz-métal de l'échantillon pendant la cémentation.

Nous avons vérifié que cette hypothèse n'est pas incompatible avec la réaction chimique globale observée et qu'elle permet d'expliquer pourquoi la quantité de chrome déposé est, en première approximation, proportionnelle à la racine carrée de la durée du traitement.

3. LES SITES DE GERMINATION DE LA PHASE ALPHA AU COURS DE LA CEMENTATION DU FER GAMMA PAR LE CHROME ⁽³⁶⁾

3.1. Introduction

Au cours de la cémentation, la surface de l'échantillon de fer s'enrichit en chrome. Sa structure initialement austénitique, lorsque l'échantillon est chauffé et reste sous hydrogène pendant quelques minutes à 1050°C avant le début de la cémentation (cf. § 2.4.2.), devient ferritique dès que la concentration en chrome dépasse 13 % en poids comme l'indique le diagramme d'équilibre fer-chrome (fig. 3).

Cette modification s'effectue-t-elle uniformément ou bien se développe-t-elle à partir de sites privilégiés ?

Dans ce chapitre nous saisissons le processus de cémentation dans ses premiers instants, en observant par microscopie la surface de l'échantillon très faiblement cémenté et en y effectuant des analyses chimiques à l'aide d'une sonde de Castaing.

3.2. Dispositif expérimental et mode opératoire

La conduite d'une expérience de cémentation est identique à celle que nous avons décrite au paragraphe 2.4.2. Les échantillons de fer Armco (50x3x1 mm) sont, soit polis mécaniquement au papier 600, soit, pour assurer une restauration physicochimique de la surface, polis électrolytiquement et soumis, dans le four de cémentation, à un recuit sous hydrogène 2 heures à 1050°C. Dans tous les cas, le temps de maintien sous hydrogène à 1050°C avant cémentation est d'au moins 15 minutes : avant que le chlorure de chrome arrive sur l'échantillon, la structure de ce dernier est déjà austénitique.

Le mélange H_2 : 98 %, HCl : 2 %, débit 2 l/h, est alors introduit dans la chambre de cémentation, il réagit avec le barreau de chrome fritté pour former $CrCl_2$. La pression de vapeur du chlorure de chrome, calcu-

lée à partir de la valeur de la constante $K_{(Cr)} = 0,8$, est de $0,3 \cdot 10^{-3}$ atm., soit trente fois moins environ que lors de nos précédents essais de cémentation, le débit de chlorure de chrome est donc environ cinquante fois plus faible ; puis le mélange $H_2-HCl-CrCl_2$ passe sur l'échantillon de fer Armco. La réaction de transport s'effectue en premier sur la partie amont de l'échantillon puis gagne la partie aval. Après 15 minutes de traitement, l'échantillon est retiré de l'enceinte réactionnelle et refroidi sous argon purifié.

La surface cimentée est examinée au microscope d'abord telle quelle, puis après oxydation à l'air (500°C, 4mn) : des films minces d'oxydes (100 à 1000 Å) de différentes couleurs se forment (³⁸). La composition chimique de la surface est déterminée à l'aide d'une sonde de Castaing.

3.3. Résultats

Les résultats ne sont influencés, ni par la nature du polissage préalable, ni par la durée du maintien sous hydrogène avant cémentation.

3.3.1. Aspect de la surface.

Lorsqu'il vient d'être cimenté, l'échantillon présente à l'oeil nu, une surface lisse et brillante.

Avant oxydation, l'observation au microscope de la surface révèle les joints de grains le long desquels l'attaque thermique a creusé un sillon. Sur l'extrémité aval, la plus éloignée de la charge de chrome, la surface des grains est striée et les grains eux-mêmes sont souvent maclés (fig. 1, planche 1). Sur l'extrémité amont, la surface est recouverte, soit de figures de formes allongées que nous appellerons des plumes, soit, moins fréquemment d'aileurs, de stries enroulées en cercle ou en spirale (fig. 2, planche 1).

Après oxydation, les grains striés sont colorés en jaune marron (fig. 1 et 2, planche 2) ; puis, à mesure qu'on se déplace vers la partie amont, apparaissent des taches bleues isolées et de petites dimensions qui s'étalent à partir des joints de grains (fig. 3 à 6, planche 2). Ces taches bleues sont, au moins sur l'une de leurs frontières, précédées d'un liseré jaune marron qui contraste avec les grains environnants ; enfin, sur l'extré-

mité amont les zones bleues recouvertes de plumes grandissent pour recouvrir l'ensemble de la surface de l'échantillon (fig. 7 et 8, planche 2).

3.3.2. Composition chimique de la surface.

Les analyses ponctuelles portent sur 1 micron³ (39). Les films colorés d'oxydes qui recouvrent l'échantillon facilitent le repérage sous la sonde sans altérer, vu leur faible épaisseur, la précision des dosages. Les plages bleues, y compris leur liseré, ont une concentration en chrome variant de 12 à 14 % en poids. Aucune différence de composition n'est décelable entre une plume blanche et son environnement. La concentration en chrome des grains jaune marron qui entourent les plages bleues est de l'ordre de 5 à 6 % en poids (fig. 17).

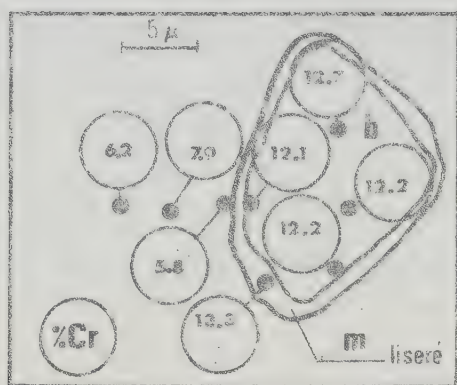
3.4. Interprétation des résultats expérimentaux

En faisant défiler sous le microscope l'échantillon de l'aval vers l'amont, nous obtenons un véritable film du début de la cémentation, puisque le mélange cémentant perd peu à peu ses molécules de CrCl_2 en passant au-dessus du barreau de fer Armco : la teneur en chrome de la surface de l'échantillon décroît de l'amont vers l'aval. Après 15 minutes de cémentation et avant refroidissement trois domaines clairement différenciés apparaissent. La surface est formée :

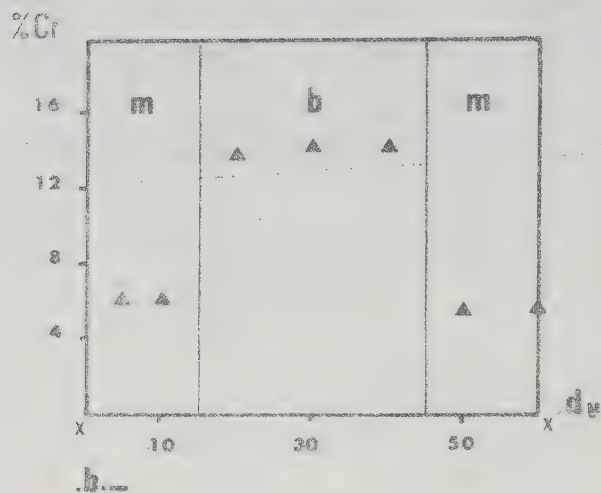
- sur la partie aval, de grains d'un alliage γ pauvre en chrome $\text{Cr} < C_\gamma$ (C_γ étant la limite supérieure de la concentration en chrome de la phase gamma fer-chrome à 1050°C) dont les stries rappellent celles qui se forment à la surface du fer gamma dans une atmosphère H_2 - H_2O de composition convenable (37) et dont la texture maclée, caractéristique de l'état gamma, n'a pas été sensiblement altérée, dans son aspect micrographique, au cours du refroidissement rapide par le retour à l'état alpha.

- sur la partie amont, de grains d'un alliage alpha riche en chrome $\text{Cr} > C_\alpha$ (C_α étant la limite inférieure de la concentration en chrome de la phase alpha fer-chrome à 1050°C).

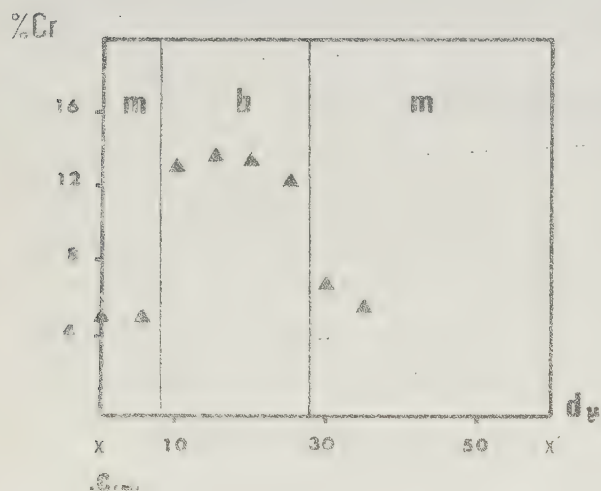
- sur la partie centrale, de grains d'un alliage alpha se situant aux joints de grains d'un alliage gamma : la transformation superficielle gamma, alpha est en cours. La phase alpha se développe à partir de sites organisa-



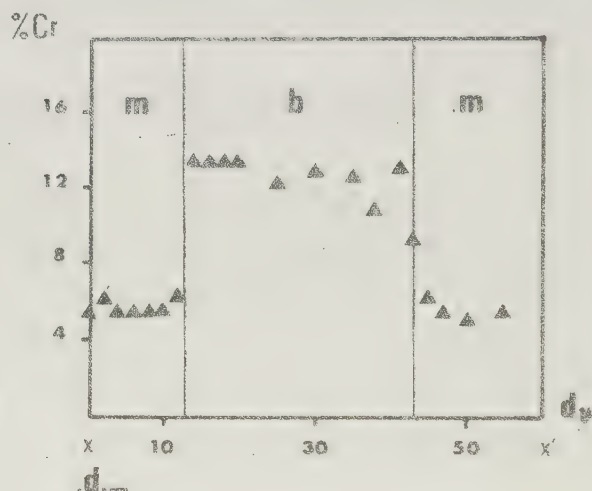
a.



b.



c.



d.

Fig. 17.- (a)(b)(c)(d) ETUDE TOPOGRAPHIQUE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON DE FER ARMOC FAIBLEMENT CEMENTÉ, (SONDE DE CATALING (³⁹)), (cf. fig. 14 et planche 2).

(b)(c)(d), xx' est un axe contenu dans la surface de l'échantillon, traversant un grain bleu et sur lequel sont effectuées les analyses ponctuelles.

b : grain bleu

m : grain marron

teurs favorables (de germes) situés au creux des joints de grains gamma, de préférence à la jonction de trois d'entre-eux.

La variation brutale de la mesure de la concentration en chrome entre un grain gamma et le grain alpha voisin s'explique pour deux raisons : d'une part la différence $C_\alpha - C_\gamma$ peut atteindre 6 % par suite de la présence de carbone dans le fer Armco (¹¹), d'autre part les analyses portent sur un domaine d'épaisseur 1 micron environ et le coefficient d'interdiffusion du chrome en phase gamma est environ 100 fois plus petit que le coefficient d'interdiffusion en phase alpha pour une concentration en chrome voisine de celle du changement de phase gamma-alpha (²³).

Signalons, en remarque, que si le mélange cémentant avait été introduit avant que l'échantillon de fer alpha ne se soit transformé en fer gamma, les cristaux de alpha se seraient probablement conservés. C'est du moins ce qui se passe (³¹) lorsque l'on cimente du fer selon le procédé en boîte de GALMICHE (¹⁷) et cela permet partant de gros cristaux de fer relativement faciles à préparer d'obtenir de gros monocristaux d'alliage fer-chrome alpha (³¹).

4. ETUDE DES PLUMES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE (40)

4.1. Introduction

Les clichés reproduits planche 2 montrent la présence, à la surface d'un échantillon de fer Armco cimenté par le chrome, puis chauffé à l'air à 500°C, de zones non oxydées que nous avons appelées des plumes.

Doit-on attribuer cette hétérogénéité de l'oxydation à une hétérogénéité de la concentration en chrome à la surface des grains de la solution solide fer-chrome ou bien à la présence de petits cristaux d'une espèce chimique différente ?

L'analyse chimique de ces plumes si petites présente de nombreuses difficultés : même à l'aide d'une sonde de Castaing, il faut que le composé étudié ait une épaisseur d'au moins un micron, et en serait-il ainsi, la sonde ne pourrait identifier les atomes légers éventuellement présents ; aussi n'attachons-nous pas de signification précise à l'absence de variation de la mesure de la teneur en chrome lorsque la sonde passe d'une plume à son environnement.

La détermination de la structure cristallographique de ces plumes par microdiffraction d'électrons nous permet, par contre, d'en définir l'espèce chimique, et même, dans le cas particulier où la surface de la phase alpha est un plan (100), de déterminer les relations d'orientation qui existent entre le réseau de la phase alpha et celui de ces plumes.

4.2. Préparation des échantillons pour l'observation en microscopie électronique

Trois types de techniques sont couramment employées pour préparer un échantillon suivant la nature des renseignements que l'on désire obtenir.

1°) - les lames minces constituées de la partie de l'échantillon à observer.

2°) - les répliques d'extraction qui permettent d'isoler une phase déterminée du reste de l'échantillon et de l'étudier en transmission

lorsque les cristaux extraits sont suffisamment minces.

3°) - les répliques de surface dont l'examen renseigne sur la nature du microrelief existant à la surface de l'échantillon.

Les conditions particulières d'application de ces différentes techniques sont les suivantes :

4.2.1. Lames minces de surface.

Nous nous écartons des conditions habituelles d'amincissement, nous attaquons l'échantillon après avoir protégé sa surface par un vernis. L'opération comporte deux étapes : nous commençons par isoler la couche superficielle riche en chrome, épaisse de quelques microns, en attaquant chimiquement l'échantillon par l'acide nitrique, vis-à-vis duquel les alliages fer-chrome présentent un seuil de corrosion lorsque la teneur en chrome atteint 13 % environ. La lame, riche en chrome, obtenue est amincie électrolytiquement.

Le détail des opérations est le suivant (fig. 18) : les deux faces de l'échantillon sont enduites d'un vernis Rhodopax AXCM (vendu par les Etablissements Rhône-Poulenc) résistant bien aux acides. L'échantillon est ensuite plongé dans l'acide nitrique 4N après que, sur son pourtour, la couche inoxydable ait été enlevée au papier émeri. Les deux lames de surface, recueillies après dissolution complète du coeur de l'échantillon, sont alors amincies électrolytiquement, le vernis protégeant toujours la surface originale de l'échantillon. Le bain de polissage utilisé à la composition suivante :

- anhydride chromique : 200 g.
- acide acétique cristallisable : 1064 cm³.
- eau : 56 cm³.

La tension de polissage est de 25 volts environ, TEGART (⁴²). Avant de pouvoir observer la lame mince, il faut dissoudre intégralement le vernis qui protège la face externe. C'est la phase délicate de l'opération, la dissolution s'effectue dans l'acétate d'éthyle bouillant.

4.2.2. Répliques d'extraction.

Les faces de l'échantillon sont recouvertes d'un mince film de car-

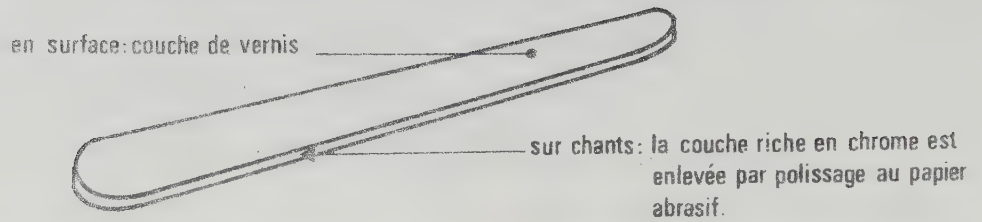


Fig. 18.- PREPARATION DE LAMES MINCES CONSERVANT LA SURFACE DE L'ECHANTILLON
(cf. pl. 3, fig. 1 et 2).

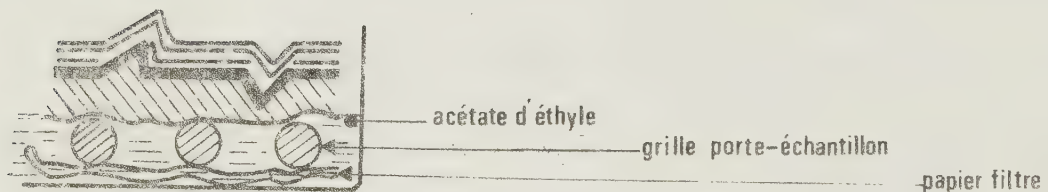
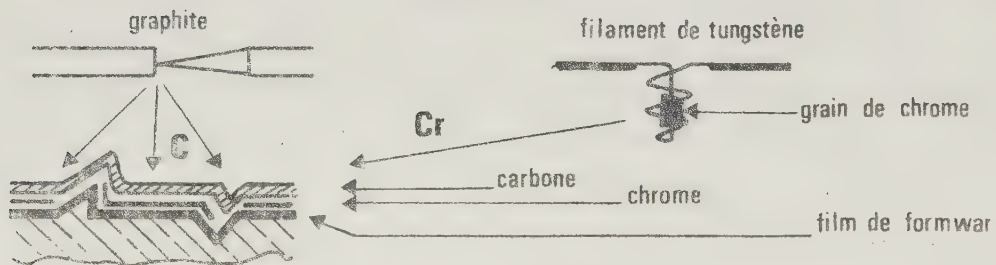
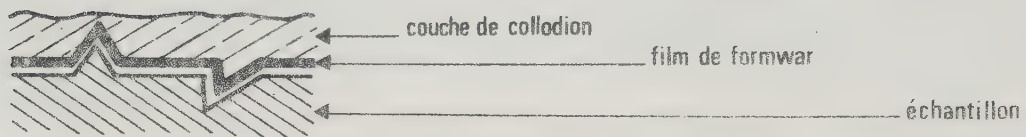


Fig. 19.- PREPARATION DE REPLIQUES DE SURFACE FORMVAR-CARBONE-CHROME
(cf. pl. 3, fig. 3 et 4).

bonne déposé sous vide. L'échantillon est ensuite plongé dans une solution à 10 % de brome dans le méthanol ; après quelques dizaines de secondes d'attaque, le film de carbone se détache entraînant avec lui les parties non dissoutes.

4.2.3. Les répliques de surface (formwar-chrome-carbone).

Le microrelief de la surface ne peut être observé directement au microscope électronique. Aussi utilise-t-on la technique des répliques de surface.

Nous prenons une empreinte de la surface (une réplique) suffisamment mince pour être "transparente aux électrons". Cette empreinte est ensuite ombrée par vaporisation sous vide d'un métal sous incidence déterminée. Chaque accident dans le relief de la surface est caractérisé par l'"ombre" qu'il a engendrée.

Le détail des opérations est le suivant (fig. 19) : la surface de l'échantillon est recouverte d'un mince film de formwar. Une épaisse couche de collodion, déposée à son tour sur le film de forwar trop fragile, le consolide et permet de le décoller sans le déchirer. La réplique est ombrée au chrome puis consolidée par une mince couche de carbone vaporisé sous vide. Le collodion est enfin dissous, avec précautions, dans l'acétate d'amyle.

Les préparations sont observées dans un microscope électronique O.P.L. fonctionnant sous 100 KV et muni d'un porte-objet goniométrique.

4.3. Résultats

Rappelons que chaque diagramme de microdiffraction représente une coupe plane du réseau réciproque du cristal diffractant. La distance interréticulaire correspondant à une famille de plans $(h \ k \ l)$: d_{hkl} est reliée à la distance D_{hkl} séparant les taches hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ du diagramme par la relation $D_{hkl} \cdot d_{hkl} = K$. La constante K est déterminée au cours d'une expérience préalable.

4.3.1. Lames minces de surface (amincissement d'un seul côté).

La figure 1, planche 3 montre l'aspect de la surface de l'échantillon au voisinage d'un joint de grains. Nous observons à la surface des grains

la présence de plumes, notons leur tendance à se développer de part et d'autre du joint de grains en ayant une base commune.

En microdiffraction chacun de ces grains donne un diagramme du type de celui représenté figure 2, planche 3. Ce diagramme se compose :

1°) - d'un réseau de taches intenses dues à la présence d'un cristal cubique centré de paramètre $a = 2,87 \text{ \AA}$. Il s'agit, évidemment, de la solution solide alpha fer-chrome. Remarquons que la précision avec laquelle nous mesurons a , de l'ordre de 2 %, est trop faible pour permettre de déterminer la composition de la solution solide fer-chrome au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon telle que nous l'observons ici dans ses lames minces de surface. En effet, les variations du paramètre a , en fonction de la composition de la solution solide fer-chrome, sont connues (PRESTON (⁴⁴)) mais inférieures à 1 % puisque a varie de $2,866 \text{ \AA}$ à $2,885 \text{ \AA}$ lorsque la concentration en chrome varie de 0 à 1.

2°) - d'un ensemble de taches, de faible ou de très faible intensité, dues à la diffraction des plumes. Ces taches sont trop irrégulièrement disposées pour que la structure des plumes puisse être déterminée. L'origine de cette difficulté réside dans l'épaisseur relativement trop faible des plumes par rapport à la masse de la solution solide fer-chrome sous jacente. Néanmoins, l'observation de ces lames minces de surface établit clairement que les plumes sont posées à la surface des grains alpha. Ce point est confirmé par des diagrammes obtenus avec le cœur de la couche riche en chrome.

4.3.2. Les répliques d'extraction.

Sur chacune des figures de la planche 4, le diagramme de diffraction, orienté par rapport à l'image, est obtenu avec la plage cerclée de la réplique. C'est un diagramme de points (ou presque) donc la partie cerclée (au moins) est monocristalline. En particulier, nous remarquons que chaque plume, quelles qu'en soient les multiples ramifications, est un monocristal comme le montre, par exemple, le diagramme de la figure 1, planche 4 et comme nous le constatons aussi en suivant le cheminement des contours d'extinction à travers les différentes parties des plumes représentées figure 3, planche 4.

La "transparence", particulièrement importante, des plumes permet d'estimer que leur épaisseur est de l'ordre de 500 à 1000 Å.

De la figure 4, planche 4, nous déduisons que les plumes, même quand elles sont très petites, ne se disposent pas au hasard sur le grain alpha. Nous pouvons déterminer l'orientation de ces plumes par rapport au grain alpha sous jacent.

Laissant momentanément de côté le diagramme représenté figure 4, planche 4, nous exposons d'abord les résultats fournis par les autres diagrammes de la planche 4.

Du diagramme 1, planche 4, nous déduisons que le réseau réciproque du cristal observé est cubique ($a = 3,42 \text{ Å}$), rhomboédrique ou hexagonal. Le diagramme 2, planche 4, n'est pas compatible avec un réseau cubique $a = 3,42 \text{ Å}$ mais peut représenter une coupe (u v o)* d'un réseau réciproque hexagonal ou rhomboédrique (repéré par rapport à un système d'axes hexagonaux). Ces deux premiers diagrammes permettent de commencer la construction du réseau réciproque étudié (fig. 20).

Le diagramme 3, planche 4 fait apparaître des taches de très faible intensité représentées par des croix sur la figure 20. Certaines de ces taches - croix cerclées fig. 20 - devraient aussi apparaître sur le diagramme 1, planche 4. Puisque ce n'est pas, il faut soit considérer que ces taches appartiennent à une deuxième phase - en épitaxie avec la première - soit interpréter les taches interdites par un phénomène de double relexion. Nous savons en effet que chaque faisceau diffracté possède une intensité suffisante pour jouer le rôle de faisceau direct (¹²), la tache t'_0 (cote 0) s'obtient alors à partir de T'_{-1} (cote 1) comme t_1 (cote 1) à partir de T_0 (cote 0) - fig. 20 -. N'ayant pu attribuer le réseau des taches de faible intensité à l'un des composés susceptibles de se former à la surface des échantillons cimentés, nous supposons que les taches interdites sont effectivement dues à un phénomène de double relexion.

Tous les autres diagrammes donnés par les plumes correspondent à des coupes du réseau réciproque représenté figure 20.

Ce réseau est constitué d'un réseau hexagonal (A,C) de taches de forte intensité auquel s'ajoute un réseau hexagonal (A',C') de taches de faible intensité $A' = \frac{A\sqrt{3}}{3}$, $C' = nC$, n étant entier. Puisque n est entier, le

noeuds	cote	intensité de la tache
•	$n \frac{1}{c}$ (n entier)	forte
+	$l \frac{1}{c}$ 0	faible
○	0	très faible existe sur diagr. 3, pl. 4 manque sur diagr. 1, pl. 4 (double réflexion)



Fig. 20.- PROJECTION SUR LE PLAN (001) DU RESEAU RECIPROQUE DU RESEAU HEXAGONAL DU CRISTAL CONSTITUANT LES PLUMES (cf. diagr. 1,2,3 ; pl. 4).

noeuds	cote	$ F_{hkl} ^2 = g()$	qqes val. $ F_{hkl} ^2$ (pour 100Kv)
•	$n \frac{1}{c}$	$g(f_{Cr}, f_N)$ $ F_{hk2n} ^2 < F_{hk2n+1} ^2$	$ F_{110} ^2 = 10$ $ F_{111} ^2 = 100$
△	$2n \frac{1}{c}$ $(2n+1) \frac{1}{c}$	$g(f_{Cr}, f_N)$ $g(f_N)$	$ F_{002} ^2 = 60$ $ F_{001} ^2 = 0,5$
+	$(2n+1) \frac{1}{c}$	$g(f_N)$	$ F_{101} ^2 = 3$



Fig. 21.- PROJECTION SUR LE PLAN (001) DU RESEAU RECIPROQUE DU RESEAU DE $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ (P $\bar{3}$ 1 m ; $a = 4,796 \text{ Kx}$, $c = 4,470 \text{ Kx}$).

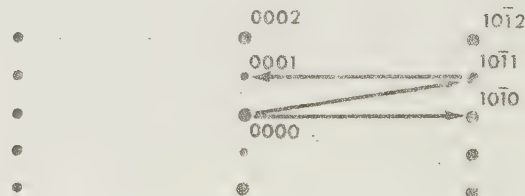


Fig. 22.- EXPLICATION SCHEMATIQUE DU PHENOMENE DE DOUBLE REFLEXION CONDUISANT, EN DIFFRACTION D'ELECTRONS PAR UN CRISTAL HEXAGONAL COMPACT, A L'APPARITION DE LA TACHE 0001 (¹²).

réseau réciproque n'est pas rhomboédrique : il est donc hexagonal. Le cristal examiné possède un réseau hexagonal et la plus petite maille hexagonale qu'il faut considérer pour le décrire a pour paramètres : $a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{A'}$, $c = \frac{1}{C'}$.

Le tableau 6 donne les différentes valeurs des paramètres a et c, telles qu'elles sont déduites des diagrammes étudiés.

Tableau 6 : détermination des paramètres a et c de la maille hexagonale du cristal constituant les plumes à partir des diagrammes reproduits planche 4.

Diagrammes	h k l	D_{hkl} (mm)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	c (Å)
Fig. 1	110	40,5	2,42	4,84	
Fig. 2	001	22,0	4,45		4,45
	110	40,7	2,41	4,82	"
Fig. 3	100	23,5	4,17	4,80	
	101	32,0	3,07	"	4,55
	111	46,5	2,11	"	4,43
	112	60,0	1,63	"	4,44
	300	70,2	1,39	4,80	
non reproduit	110	41,5	2,36	4,72	
	112	61,0	1,61	"	4,41

Nous constatons que les valeurs des paramètres varient suivant les diagrammes à partir desquels elles sont obtenues. Ces variations sont de l'ordre de celles auxquelles il faut s'attendre avec les diagrammes de diffraction électronique. Elles tiennent leur origine d'une part dans une variation de la distance équivalente du microscope d'un diagramme à l'autre et surtout, dans le fait que les noeuds théoriquement ponctuels du réseau réciproque sont remplacés par de petits ellipsoïdes d'autant plus allongés que le cristal diffractant est plus mince, d'où la possibilité d'obtenir ces coupes déformées du réseau réci-

proque théorique. C'est ainsi que sur des coupes parallèles à l'axe $[001]$ permettant de mesurer directement le rapport c/a , nous obtenons pour celui-ci les valeurs suivantes : 0,94 ; 0,935 ; 0,924.

En résumé, les diagrammes effectués sur des répliques d'extraction montrent que les plumes sont constituées d'une phase à réseau hexagonal :
 $a = 4,8 \text{ \AA} \pm 0,1$; $c = 4,47 \text{ \AA} \pm 0,1$; $c/a = 0,93 \pm 0,015$.

4.3.3. Microrelief (répliques de surface).

Les images reproduites figures 3 et 4, planche 3 représentent les deux principaux types de relief qui existent à la surface des échantillons cémentés. Nous retrouvons ici des aspects que nous avons déjà observés en microscopie optique : plumes et terrasses de croissance (fig. 2, planche 1). Cette dernière configuration est, très certainement, à l'origine de la disposition des plumes sur la réplique d'extraction représentée figure 4, planche 4.

4.4. Nature de la phase constituant les plumes

4.4.1. Discussion à partir des données cristallographiques.

En plus des solutions solides α et γ Fe-Cr, les composés, à priori, susceptibles d'exister à la surface des pièces de fer Armco cémentées par le mélange H_2 -HCl-CrCl₂ sont, principalement, les chlorures, oxydes, carbures, nitrures ou hydrures de fer ou de chrome, puisque l'azote, le carbone et l'oxygène sont présents en petite quantité dans la phase gazeuse ou dans le fer Armco.

D'après les diagrammes qu'elles donnent en diffraction - réseau hexagonal $a = 4,80 \text{ \AA} \pm 0,1$; $c = 4,47 \text{ \AA} \pm 0,1$ - les plumes peuvent être constituées :

- soit de nitrure de fer $\epsilon \text{ Fe}_x\text{N}$ ($2 < x < 3$) - HENDRICKS et KOSTING ⁽²²⁾ -

$P6_322$ $a = 4,789 \text{ KX}$ $c = 4,362 \text{ KX}$ pour $x = 3$

$P\bar{3}1m$ $a = 4,806 \text{ KX}$ $c = 4,417 \text{ KX}$ pour x voisin de 2.

- soit de nitrure de fer $\xi \text{ Fe}_2\text{N}$ qui est la forme orthorhombique pseudo-hexagonale en laquelle se transforme le nitrure ϵ lorsque sa formule

chimique devient exactement Fe_2N - JACK ⁽²⁶⁾ -

$$a = 5,512 \text{ KX} \quad b = 4,820 \text{ KX} \quad c = 4,416 \text{ KX}$$

- soit de nitrure de chrome β - Cr_2N_y ($0,74 < y < 1$) - ERIKSSON ⁽¹⁵⁾

$$\text{P}\bar{3}1m \quad a = 4,796 \text{ KX} \quad c = 4,470 \quad y = 1$$

$$a = 4,750 \text{ KX} \quad c = 4,429 \quad y = 0,74$$

Le fer peut se substituer au chrome pour donner $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{N}$
 $0,83 < x < 1$ ⁽¹⁵⁾.

Dans ces nitrures, les atomes métalliques, considérés isolément, forment un édifice hexagonal quasi compact a' , c' ($a' = \frac{a}{\sqrt{3}}$, $c' = c$). Des atomes d'azote occupent une partie des lacunes octaédriques et cela de façon ordonnée ce qui entraîne l'existence d'une surstructure du réseau hexagonal (a, c).

De façon plus précise à l'intérieur des surstructures isomorphes $\epsilon\text{Fe}_2\text{N}$ et $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ les atomes se disposent de la façon suivante :

Fe ou Cr : 000 ; $1/3 \ 2/3 \ 0$; $2/3 \ 1/3 \ 0$; $2/3 \ 2/3 \ 1/2$; $1/3 \ 0 \ 1/2$
 $0 \ 1/3 \ 1/2$.

N : $2/3 \ 0 \ 3/4$; $0 \ 2/3 \ 1/4$; $1/3 \ 1/3 \ 1/4$.

La figure 21 représente le réseau réciproque de Cr_2N , chacun des noeuds $h \ k \ l$ est affecté d'un indice proportionnel au carré du module du facteur de structure F_{hkl}

$$F_{hkl} = \sum_i f_i^B e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

x_i, y_i, z_i : coordonnées de l'atome i .

f_i^B : amplitude diffusée par l'atome i suivant l'angle de diffraction correspondant (calculée dans l'approximation de BORN ⁽⁵³⁾).

$|F_{hkl}|^2$ représente, en toute première approximation, l'intensité du faisceau diffracté par la famille de plan ($h \ k \ l$) du cristal.

Etant donné la différence des numéros atomiques du chrome ($N_{\text{Cr}} = 24$) ou du fer ($N_{\text{Fe}} = 26$) et de l'azote ($N_{\text{N}} = 7$) l'amplitude f_{N}^B diffusée par un atome d'azote est faible par rapport à f_{Cr}^B ou f_{Fe}^B . Si bien que l'on peut diviser schématiquement les noeuds du réseau réciproque de Cr_2N en deux groupes :

- les noeuds figurés par des cercles ou des triangles, dont l'indice $|F_{hkl}|^2$ est peu affecté par la présence des atomes d'azote et qui consti-

tuent le réseau réciproque d'un édifice hexagonal compact. Ces noeuds donneront en diffraction des taches de forte intensité.

- les noeuds figurés par des croix, dont le facteur de structure serait nul sans la disposition ordonnée des atomes d'azote et qui donneront des taches de faible intensité.

Les diagrammes de microdiffraction obtenus sur les plumes - fig. 1, 2, 3, planche 4 - peuvent être considérés comme des coupes du réseau réciproque de $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ ou $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ - fig. 21 -. Il faut toutefois noter l'apparition sur certains diagrammes de taches interdites ou de très faible intensité :

taches 100, 200, diagramme 3, planche 4.

tache 001, diagramme 2, planche 4.

Nous avons déjà interprété l'apparition des taches 100 et 200 par un phénomène de double reflexion (fig. 20), ce même phénomène peut expliquer l'intensité de la tache 001 - fig. 22 - (¹²).

Ainsi l'examen des plumes en microdiffraction conduit à les identifier soit à un nitrure de fer $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ soit à un nitrure de chrome $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ dans lequel le fer peut éventuellement se substituer en partie au chrome.

Il y a lieu cependant de remarquer que l'hydrogène et le carbone peuvent, comme l'azote, former avec le chrome et le fer des solutions solides d'insertion dans lesquelles les atomes métalliques ont un empilement hexagonal quasi compact.

Un hydrure de chrome de formule Cr_xH ($1 < x < 2$) a été identifié dans les dépôts électrolytiques de chrome (⁵²)*. La position des atomes d'hydrogène, déterminée par diffraction de neutrons dans un hydrure CrH obtenu par dépôt électrolytique (¹), est la suivante : les atomes d'hydrogène occupent la totalité des lacunes octaédriques du réseau h.c. des atomes de chrome.

Un carbure hexagonal compact de fer ($a = 2,72_9$ KX, $c = 4,32_6$ KX) Fe_3C signalé pour la première fois par HEIDENREICH et coll. (²¹) a été

* ce même composé mis antérieurement en évidence par diffraction de RX avait été considéré comme une "phase hexagonale" du chrome : $a = 2,714$ KX $c/a = 1,625$ (⁵²).

observé, dans un acier à forte teneur en carbone revenu à 120° (²⁵), dans un fer (C : 0,05 %, N : 0,0005 %) trempé à l'eau à partir de 690°C et vieilli pendant 9 mois à l'ambiante ou quelques heures à 100°C (²⁰).

L'hydrure Cr_xH et le carbure Fe_3C donneraient bien en microdiffraction des diagrammes semblables à ceux que nous obtenons sur les plumes à ceci près qu'il y manquerait les taches de faible intensité.

4.4.2. Discussion à partir des données thermochimiques.

D'une façon générale - LIBOWITZ (³²) - la stabilité des composés d'insertion - hydrures, borures, carbures, nitrures - avec les métaux de transition décroît lorsque le numéro de la colonne où figure cet élément de transition augmente.

À la surface des pièces de fer Armco cémentées par le chrome c'est donc le chrome, de préférence au fer, qui réagira avec H, C, N pour donner un composé semi-métallique.

Examinons, du point de vue de leur stabilité chimique, chacun des composés auxquels ont conduit les diagrammes de microdiffraction.

L'hydrure Cr_xH , observé seulement dans les dépôts électrolytiques de chrome, se décompose facilement en chrome et en hydrogène : après 40 jours à la température ambiante (⁵²), après 45 minutes à 150°C (⁵¹). Notons que l'hydrure de fer n'a pas été préparé (³²).

Le carbure Fe_3C n'a pas, à notre connaissance, été observé dans les solutions solides Fe-Cr riches en chrome. D'après le diagramme Fe-Cr-C (¹¹) tracé pour c = 0,05 %, concentration en carbone voisine de celle du fer Armco (C = 0,03 %), le seul carbure auquel on peut s'attendre lors de la cémentation par le chrome est le carbure type Cr_{23}C_6 (cubique $a = 10,65 \text{ \AA}$). Par ailleurs les carbures observés à la surface d'un acier au carbone (0,4% C 1,1%) cémenté par le chrome sont du type Cr_{23}C_6 et $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ LASSUS et coll. (³⁵). On peut s'étonner de l'absence du carbure Cr_{23}C_6 à la surface de nos échantillons. Cela peut s'expliquer soit par une décarburation de la surface au cours du maintien sous hydrogène avant cémentation, soit, plutôt, par la précipitation de carbures au front de diffusion α , γ (³).

Le fer Armco utilisé contient au départ 0,0045 % en poids d'azote et nous estimons à 4.10^{-3} atm. la pression partielle de l'azote dans la phase gazeuse de cémentation (cf. § 2.2.3.). Si le chrome était absent de la surface de l'échantillon, l'azote contenu dans le fer pourrait seulement donner la phase $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$ (cubique $a = 3,79 \text{ \AA}$) au-dessous de 200° suivant le diagramme d'équilibre Fe-N⁽⁴⁵⁾. La précipitation de la phase γ' pourrait être précédée de celle de la phase $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (tétragonal centré $a = 5,72 \text{ \AA}$ $c = 6,29 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁾).

Mais dans la solution fer-chrome riche en chrome qui constitue la surface des pièces cémentées, la précipitation du nitruure $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ est possible même à 1050°C température du traitement. A cette température, la pression de dissociation de $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ est de $1,3.10^{-3}$ atm. et la limite de solubilité de l'azote dans le chrome 0,007 % en poids. Ces valeurs sont obtenues par extrapolation des résultats obtenus par TOMILIN et coll. ⁽⁵⁵⁾ dans le domaine $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$. D'ailleurs, l'étude effectuée par SERVI et FORGENG ⁽⁵⁰⁾ et décrite ci-dessous illustre bien la grande stabilité du nitruure de chrome et montre que la forme sous laquelle nous les observons n'est pas inhabituelle. SERVI et FORGENG portent un morceau de chrome électrolytique à 1500°C sous atmosphère d'hydrogène pendant 30 heures. L'hydrogène contient moins de 10 p.p.m. d'azote. Après refroidissement dans le four, les auteurs observent, à la surface de l'échantillon et le long des joints de grains, la présence de "plumes" qu'ils étudient par diffraction d'électrons et de rayons X. Les auteurs constatent que ces plumes sont constituées de nitruure de chrome Cr_2N recouvert de nitruure CrN. Puisque les données sur la pression de dissociation des nitruures de chrome montrent qu'ils ne peuvent se former à 1500°C en présence d'une pression d'azote de 10^{-5} atm. SERVI et FORGENG supposent que l'azote s'est dissous dans le chrome alpha au cours du maintien à 1500°C et que les nitruures ont précipité au cours du refroidissement ; Cr_2N étant plus stable se dépose le premier.

4.4.3. Conclusion.

L'observation des plumes en microdiffraction complétée par des considérations thermochimiques montre que ces plumes sont constituées d'un nitruure de chrome ou plus certainement d'un nitruure mixte de chrome et de fer

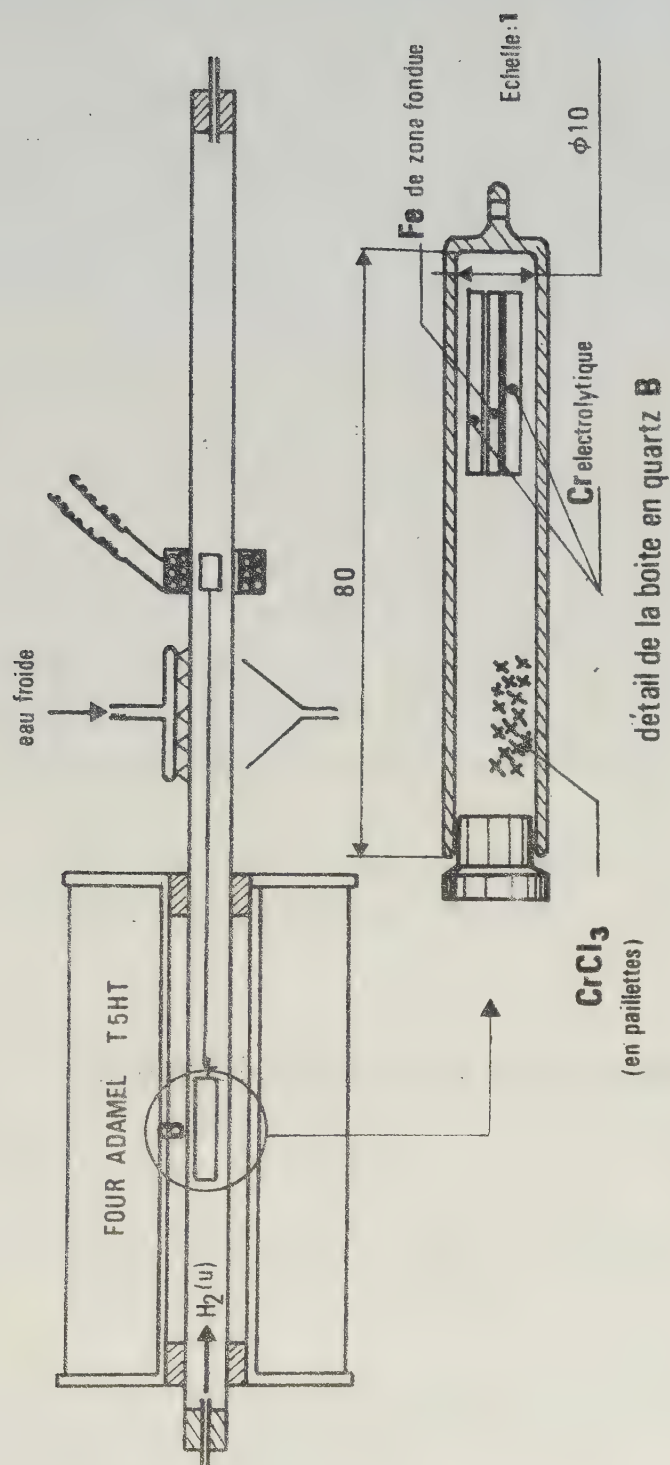


Fig. 23.-- DISPOSITIF POUR LA CEMENTATION DU FER PAR LE CHROME.

La formation de nitrure de chrome à la surface de l'échantillon de fer de zone fondue est évitée.

$$(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{N}_y - 0,83 < x < 1 ; 0,74 < y < 1 -.$$

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il est possible d'éviter la formation de plumes à la surface de pièces de fer cémentées par le chrome en opérant de la façon suivante :

Un échantillon de fer très pur (purifié par trois passes de zones fondues sous 10^{-6} Torr)* est disposé entre deux plaquettes de chrome électrolytique, dans une petite boîte en quartz semi-étanche (fig. 23), quelques paillettes de CrCl_3 pur préparé au préalable par action du tétrachlorure de carbone sur Cr_2O_3 à 650°C sont aussi introduites dans la boîte. La boîte est placée dans un tube laboratoire parcouru par un courant d'hydrogène U ($P_{\text{N}_2} < 10^{-5}$ atm. et dans lequel on peut aussi faire le vide. Après avoir remplacé l'air contenu dans la boîte de quartz par de l'hydrogène, la boîte est poussée dans le four et maintenue à 1050°C pendant une demi-heure puis elle est retirée du four et refroidie rapidement (fig. 23).

La surface des échantillons est parfaitement lisse, on ne peut y déceler au microscope ni plumes ni stries. L'efficacité du traitement de cémentation, c'est-à-dire la preuve que du chrome a réellement été déposé sur l'échantillon, est contrôlée par l'observation d'une coupe métallographique.

Un traitement analogue effectué sur un échantillon de fer Armco fait apparaître des plumes à la surface.

Des plumes apparaissent aussi à la surface d'un échantillon de fer très peu cémenté en boîte par le procédé GALMICHE ⁽¹⁷⁾ (chrome + fluorure d'ammonium).

4.5. Relations d'orientation entre les phases Fe-Cr α et β -Cr₂N

4.5.1. Résultats expérimentaux.

Sur la réplique d'extraction représentée figure 4, planche 4 appa-

* Composition du fer de zone fondue :

éléments	C	O	N	H	Cu	Mg	Mo	Si
p.p.m.	10	8,0	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0

raissent simultanément le diagramme de points d'un monocristal α et celui d'une multitude de cristaux β -Cr₂N. Le diagramme de diffraction qui est presque un diagramme de points est schématisé figure 24, la figure 25 montre qu'il est possible de reconstituer l'ensemble du diagramme à partir :

1°) - d'une coupe unique de la phase α ,

2°) - d'une coupe de la phase β -Cr₂N, identique à celle qui est obtenue sur le diagramme de la figure 3, planche 4, et que l'on fait pivoter successivement de $a_1 = 4^\circ$, $a_2 = 90^\circ - 4^\circ$, $a_3 = 4^\circ$. Les diagrammes correspondant à chacune des deux phases, indexés figure 26, montrent que :

a) - l'axe $[001]\alpha$ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon,

b) - la multitude des cristaux de nitrure β -Cr₂N*, dont l'axe $[\bar{1}2\bar{1}]\beta$ est parallèle au pinceau d'électrons donc à l'axe $[001]\alpha$, se divise en quatre familles dont les orientations se déduisent l'une de l'autre par rotation de 90° autour de l'axe $A_4[001]\alpha$ du cristal alpha. A l'intérieur de chaque famille, il existe, entre les différents cristaux de nitrure, une légère désorientation de $\pm 2^\circ$ autour de l'axe A_4 . On voit nettement sur la micrographie (fig. 4, planche 4) des cristaux de nitrure s'étirant suivant des directions perpendiculaires.

En première approximation, la disposition relative des phases alpha et bêta s'écrit :

$$\begin{array}{ll} (001)\beta & // \quad (011)\alpha \\ [100]\beta & // \quad [100]\alpha \end{array}$$

Cette disposition est représentée figure 27, la position réelle s'obtient en faisant pivoter la maille cubique de $\omega_1 = 2^\circ$ et $\omega_2 = \pm 2^\circ$, comme indiqué sur le schéma.

L'orientation relative des phases alpha et bêta est décrite, analyti-

* A partir d'ici nous ne tenons plus compte de la position des atomes d'azote dans le nitrure : la maille choisie pour décrire la périodicité du cristal de nitrure est donc la maille élémentaire de l'édifice hexagonal compact des atomes de chrome $a = 2,77\text{\AA}$ ($c/a = 1,615$).

Fig.24.- REPRESENTATION SCHEMATIQUE
DU DIAGRAMME 4 PLANCHE 4.

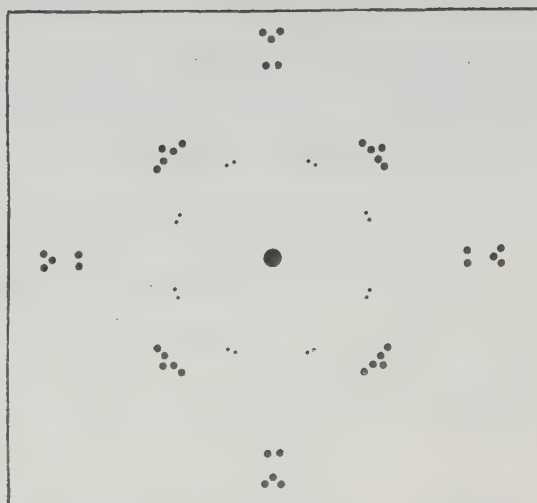


Fig.25.- RECONSTITUTION DU DIAGRAMME
CI-DESSUS A PARTIR D'UNE COUPE
UNIQUE DE α Fe-Cr ET D'UNE COUPE
DE β Cr₂N PIVOTEE SUCCESSIVEMENT DE :
 $a_1 = 4^\circ$, $a_2 = 90^\circ - 4^\circ$ et $a_3 = 4^\circ$.

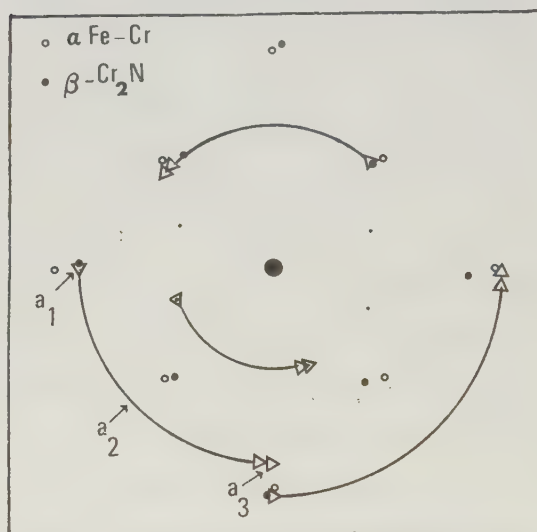
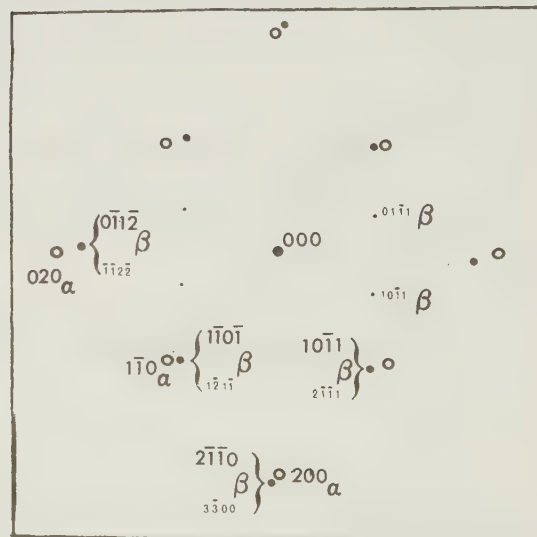


Fig.26.- INDEXATION DU DIAGRAMME 4 PLANCHE 4.

- : tache due à α Fe-Cr.
- : tache due à β -Cr₂N :
 - indexée en grands caractères par rapport à la maille élémentaire de l'édifice hexagonal compact des atomes de chrome dans β -Cr₂N, $a' = a/\sqrt{3}$ $c' = c$.
 - indexée en petits caractères par rapport à la maille de surstructure tenant compte de la disposition régulière des atomes d'azote.



quement, par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_c \\ \vec{b}_c \\ \vec{c}_c \end{pmatrix} = (P_{h,c}) \begin{pmatrix} \vec{a}_h \\ \vec{b}_h \\ \vec{c}_h \end{pmatrix}$$

où $(P_{h,c})$ est la matrice de passage du système d'axes hexagonal $(\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h)$ au système d'axes cubique $(\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c)$.

Déterminons les coefficients de cette matrice que nous utiliserons au paragraphe suivant. Pour la commodité du calcul, nous repèrons le cristal de nitrure par rapport à un système d'axes orthorhombique $(\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o)$ défini par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_o \\ \vec{b}_o \\ \vec{c}_o \end{pmatrix} = (P_{h,o}) \begin{pmatrix} \vec{a}_h \\ \vec{b}_h \\ \vec{c}_h \end{pmatrix}$$

où :

$$(P_{h,o}) = \begin{pmatrix} 100 \\ 120 \\ 001 \end{pmatrix}$$

Calculons maintenant $(P_{o,c})$ tel que :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_c \\ \vec{b}_c \\ \vec{c}_c \end{pmatrix} = (P_{o,c}) \begin{pmatrix} \vec{a}_o \\ \vec{b}_o \\ \vec{c}_o \end{pmatrix}$$

L'exploitation du diagramme (fig. 4, planche 4) donne deux relations qui suffisent à fixer l'orientation du système d'axes cubique par rapport au système d'axes hexagonal et par suite au système d'axes orthorhombique :

$$\text{angle} ([\bar{0}01]_c, [\bar{1}\bar{2}1]_h) = 0^\circ \quad (1)$$

$$\text{angle} ([\bar{1}00]_c, [\bar{1}00]_h) = 2^\circ \quad (2)$$

Exprimons $[\bar{0}01]_c$, $[\bar{0}10]_c$, $[\bar{1}00]_c$ en fonction de $\vec{a}_o$, $\vec{b}_o$, $\vec{c}_o$;

remarquons que :

$$[\bar{1}\bar{2}1]_h = [\bar{0}\bar{1}1]_o \quad (3)$$

et que :

$$[\bar{1}00]_h = [\bar{1}00]_o \quad (4)$$

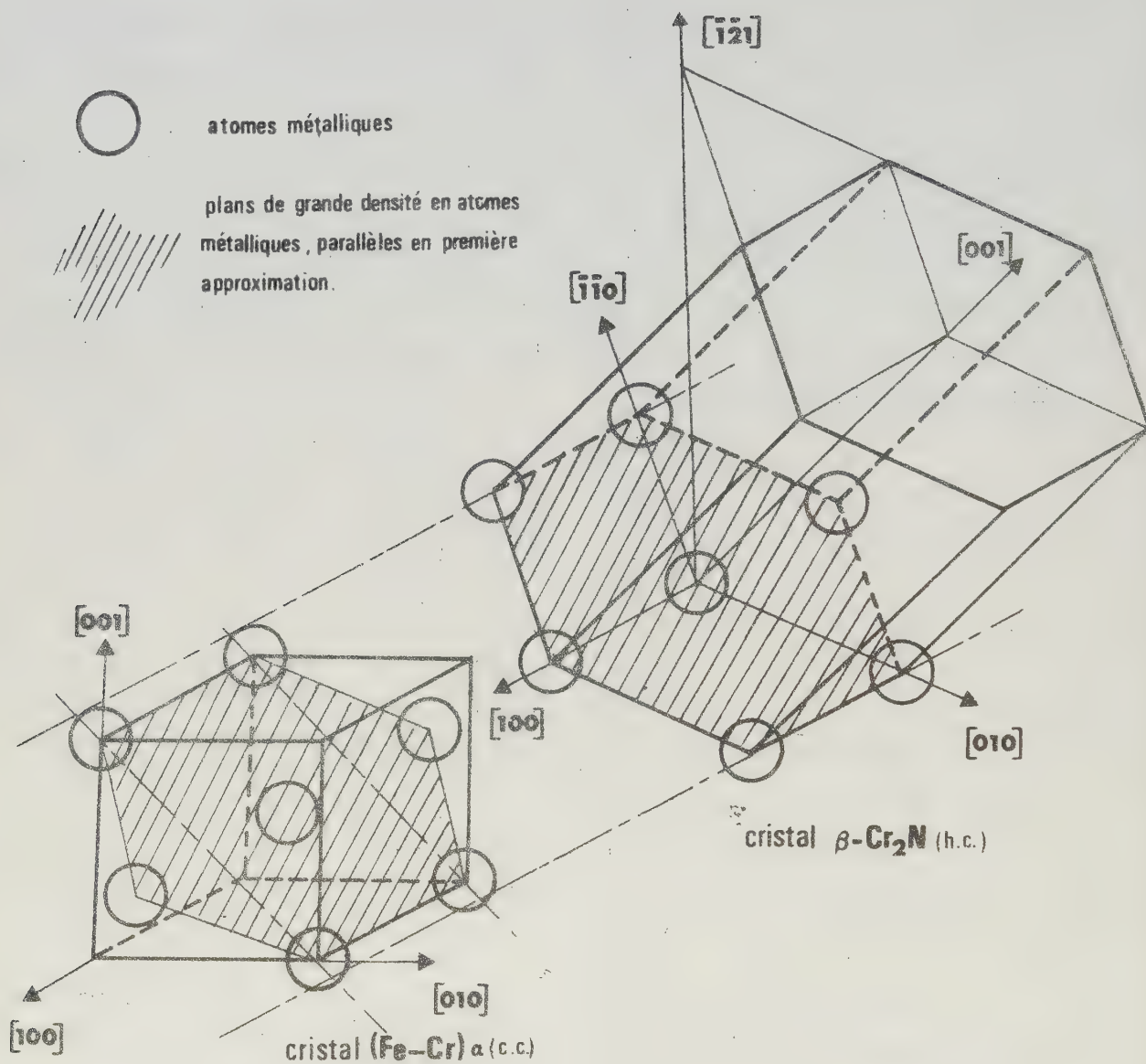


Fig. 27.-- ORIENTATION RELATIVE DES RESEAUX CUBIQUE DE LA PHASE ALPHA
 FER-CHROME ET HEXAGONAL DE LA PHASE BETA-Cr₂N DECRITE PAR
 LES RELATIONS, VRAIES EN PREMIERE APPROXIMATION :

$$(0001)_{\beta} \parallel (011)_{\alpha}$$

$$[100]_{\beta} \parallel [100]_{\alpha}$$

Posons pour simplifier les calculs :

$$|\vec{a}_c| = |\vec{a}_h| = |\vec{a}_o| = 1$$

alors :

$$|\vec{b}_o| = \sqrt{3} \text{ et } |\vec{c}_h| = |\vec{c}_o| = 1,615$$

1°) les relations (1) et (3) donnent :

$$[001]_c = \frac{[0\bar{1}1]_o}{|[0\bar{1}1]_o|}$$

soit :

$$[001]_c = 0,4223 [0\bar{1}1]_o \quad (5)$$

2°) - soit $[100]_c = [u \ v \ w]_o$, les relations (2) et (4) donnent :

$$\cos([u \ v \ w]_o, [100]_o) = \cos 2^\circ$$

soit :

$$u = 0,9994 \quad (6)$$

Les relations (1) et (3) s'ajoutant à $[100]_c \cdot [001]_c = 0$ donnent :

$$[u \ v \ w]_o \cdot [0\bar{1}1]_o = 0$$

soit :

$$w^2 = 1,500 v^2 \quad (7)$$

Par définition $|[u \ v \ w]_o| = 1$ soit :

$$u^2 + 3 v^2 + 2,6082 w^2 = 1 \quad (8)$$

Les relations (6), (7) et (8) donnent :

$$[100]_c = [+0,9994 \ +0,0141 \ +0,0156]_o \quad (9)$$

3°) - Par définition :

$$[010]_c = [001]_c \wedge [100]_c \quad (10)$$

Les relations (10), (5) et (9) donnent :

$$[010]_c = [-0,0351 \ +0,3935 \ +0,4526]_o \quad (11)$$

Les relations (5), (9) et (11) permettent d'exprimer $(P_{o,c})$:

$$(P_{o,c}) = \begin{pmatrix} 0,9994 & 0,0141 & 0,0156 \\ -0,0351 & 0,3925 & 0,4526 \\ 0,0000 & -0,4223 & 0,4223 \end{pmatrix}$$

Finalement nous obtenons les coefficients de la matrice $(P_{h,c})$

$$(P_{h,c}) = (P_{o,c}) \cdot (P_{h,o})$$

$$(P_{h,c}) = \begin{pmatrix} 1,0135 & 0,0282 & 0,0156 \\ 0,3584 & 0,7870 & 0,4526 \\ -0,4223 & -0,8446 & 0,4223 \end{pmatrix}$$

Calculons aussi $(P_{c,h}) = (P_{h,c})^{-1}$

$$(P_{c,h}) = \begin{pmatrix} 0,9734 & -0,4660 & 0,0403 \\ -0,0344 & 0,5913 & 1,1485 \\ 0,0006 & -0,6165 & 1,0693 \end{pmatrix}$$

4.5.2. Interprétation des résultats expérimentaux : facteurs gouvernant l'orientation induite dans les réactions chimiques.

D'après BENARD ⁽⁴⁾ la coïncidence de certaines équidistances ne peut être considérée comme le facteur déterminant de l'orientation induite que dans des cas exceptionnellement favorables. Pour expliquer les cas plus nombreux où une orientation induite se manifeste malgré les désaccords réticulaires importants entre les deux phases, BENARD introduit la notion de permanence de plans de grande densité atomique. L'énergie d'activation d'une réaction croît en fonction du nombre d'atomes dont la position se trouve modifiée et du nombre de liaisons rompues : ce sont les transformations qui provoquent le moins de bouleversement qui ont le plus de chance de se produire. Au nombre de celles-ci il faut compter celles qui laissent intacts les plans et les directions (BENARD et BARDOLLE ⁽⁵⁾) de grande densité atomique dans lesquels les liaisons sont les plus fortes.

Examinons donc comment les plans de plus grande densité atomique de la phase alpha c.c., qui sont, dans l'ordre des densités décroissantes, les plans (110) et (200) se "conservent" dans la phase bêta, h.c en atomes métalliques.

Étant donné un plan de grande densité $(h\ k\ l)\alpha$ de la phase alpha, cherchons d'abord s'il existe un plan de grande densité $(h'\ k'\ l')\beta$ de la phase bêta qui lui soit quasi parallèle, puis nous calculerons la valeur de la désorientation entre les plans $(h\ k\ l)\alpha$ et $(h'\ k'\ l')\beta$ et celle de leur désaccord paramétrique.

1°) - recherche de plans de grande densité de la phase bêta quasi parallèles aux plans de grande densité de la phase alpha.

Soit $(h_c k_c l_c)_\alpha$ un plan de grande densité de la phase alpha repéré par rapport au système d'axes cubique $(\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c)$, repérons ce plan par rapport au système d'axes hexagonal $(\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h)$; les indices $(h_c k_c l_c)_\alpha$ deviennent $(h_h k_h l_h)_\alpha$ qui en général ne sont pas entiers et petits (loi de HAUY) mais qui sont voisins de nombres entiers et petits h'_h, k'_h, l'_h si le plan $(h k l)_\alpha$ se "conserve" dans la phase bêta; h'_h, k'_h, l'_h sont les indices du plan $(h' k' l')_\beta$ quasi parallèle au plan $(h k l)_\alpha$ examiné.

Connaissant la matrice de passage $(P_{c,h})$ du système d'axes cubique au système d'axes hexagonal (voir plus haut), nous déterminons $(h_h k_h l_h)_\alpha$ en fonction de $(h_c k_c l_c)_\alpha$ par la relation :

$$\begin{pmatrix} h_h \\ k_h \\ l_h \end{pmatrix}_\alpha = (P_{c,h}) \begin{pmatrix} h_c \\ k_c \\ l_c \end{pmatrix}_\alpha$$

Le tableau 7 donne le résultat des calculs.

Tableau 7 : prolongement des plans de grande densité de la phase alpha dans la phase bêta.

$(h_c k_c l_c)_\alpha$	$(h_h k_h l_h)_\alpha$			$(h'_h k'_h l'_h)_\beta$
110	+ 1,0056	+ 0,1259	+ 1,1888	101
$\bar{1}\bar{1}0$	+ 0,9370	- 1,0567	- 1,1080	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
101	+ 1,0055	- 1,0822	+ 1,1094	$\bar{1}\bar{1}1$
$10\bar{1}$	+ 0,9371	+ 0,1514	- 1,0290	$10\bar{1}$
011	+ 0,0685	- 0,0255	+ 2,2174	002
$01\bar{1}$	+ 0,0001	+ 1,2081	+ 0,0794	010
200	+ 1,9426	- 0,9308	+ 0,0808	$2\bar{1}0$
020	+ 0,0686	+ 1,1826	+ 2,2968	012
002	+ 0,0684	- 1,2336	+ 2,138	$0\bar{1}2$

2°) - désorientation et désaccord paramétrique entre les plans

de grande densité de la phase alpha et ceux qui les "prolongent" dans la phase bêta.

L'angle de désorientation $(h k l)_\alpha$, $(h' k' l')_\beta$ est donné par la relation suivante :

$$\cos \left[(h k l)_\alpha, (h' k' l')_\beta \right] = \frac{[h k l]_\alpha^* \cdot [h' k' l']_\beta^*}{|[h k l]_\alpha^*| \cdot |[h' k' l']_\beta^*|}$$

Les plans $(h k l)_\alpha$ et $(h' k' l')_\beta$ sont repérés par rapport au système d'axes cubique dans lequel les calculs sont plus commodes, pour cela nous utilisons la relation :

$$\begin{pmatrix} h'_c \\ k'_c \\ l'_c \end{pmatrix}_\beta = (P_{h,c}) \begin{pmatrix} h'_h \\ k'_h \\ l'_h \end{pmatrix}_\beta$$

Le désaccord paramétrique $\frac{f_d}{d}$ entre les plans $(h k l)_\alpha$ et $(h' k' l')_\beta$ est donné par la relation suivante :

$$\frac{f_d}{d} = \frac{d_{(h' k' l')_\beta} - d_{(h k l)_\alpha}}{d_{(h' k' l')_\beta} + d_{(h k l)_\alpha}}$$

Tableau 8 : désorientation et désaccord paramétrique entre les plans de grande densité de la phase alpha et ceux qui les prolongent dans la phase bêta.

Plans de la phase alpha	Plans de la phase bêta	Désorientation (à 30' près)	Désaccord paramétrique
(110)	(10 $\bar{1}$ 1)	7° mesurée	+ 3,4 %
(1 $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 101)	3° mesurée	+ 3,4 %
(101)	(1 $\bar{1}$ 01)	5° calculée	+ 3,4 %
(10 $\bar{1}$)	($\bar{1}$ 011)	6° calculée	+ 3,4 %
(011)	(0002)	2° calculée	+ 9,4 %
(01 $\bar{1}$)	(01 $\bar{1}$ 0)	2° calculée	+ 17 %
(200)	($\bar{2}$ 110)	2° mesurée	- 4,3 %
(020)	(01 $\bar{1}$ 2)	2° mesurée	+ 12,4 %
(002)	(0 $\bar{1}$ 12)	4° mesurée	+ 12,4 %

Nous constatons, en lisant le tableau 8, que compte tenu d'une légère désorientation et d'un désaccord paramétrique peu important - mais presque toujours positif - les plans de grande densité en atomes métalliques de la phase alpha : $\{110\}_\alpha$ et $\{200\}_\alpha$ se "prolongent" par des plans d'indices petits dans la phase bêta. Nous pouvons classer ces plans par ordre de densité décroissante en atomes métalliques : nous obtenons $\{002\}_\beta$, $\{110\}_\beta$, $\{100\}_\beta$, $\{101\}_\beta$, $\{102\}_\beta$, mais il y a lieu de remarquer que dans la phase bêta, hexagonale compacte, le motif attaché à chaque noeud du réseau contient deux atomes et que les plans suivant lesquels on peut grouper les atomes de cristal ne sont plus toujours équidistants et semblent se dédoubler. Lorsque l'amplitude du dédoublement est faible vis-à-vis de la distance interreticulaire correspondante - un sixième seulement pour $\{101\}_\beta$ - la notion de densité atomique suivant une direction du plan perd beaucoup de son intérêt. Cette réserve faite, l'orientation relative des plans alpha et bêta satisfait bien à la règle de conservation des plans de grande densité énoncée par BENARD, c'est notamment le cas pour le plan $(101)_\alpha$ qui se prolonge par le plan $(002)_\beta$, plan d'empilement dans l'hexagonal compact. De plus, comme cela apparaît sur la figure 21, ces plans se disposent de façon à superposer, ou presque, leurs directions de plus grande densité.

Précisons la valeur des angles $[110]_\beta$, $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ et $[010]_\beta$, $[\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$. Pour simplifier les calculs, les directions $[u_h v_h w_h]_\beta$ sont repérées dans le système d'axes cubique à l'aide de la formule :

$[u'_c v'_c w'_c]_\beta = [u'_h v'_h w'_h]_\alpha \cdot (P_{c,h})$ et l'angle entre les deux directions $[u'_c v'_c w'_c]_\beta$ et $[u_c v_c w_c]_\alpha$ est donné par la relation suivante :

$$\cos \left([u'_c v'_c w'_c]_\beta, [u_c v_c w_c]_\alpha \right) = \frac{[u'_c v'_c w'_c]_\beta \cdot [u_c v_c w_c]_\alpha}{|[u'_c v'_c w'_c]_\beta| \cdot |[u_c v_c w_c]_\alpha|}$$

Finalement nous obtenons :

$$\begin{aligned} \text{angle } [\bar{1}\bar{1}0] &, [\bar{1}\bar{1}1] \simeq 4^\circ \\ \text{angle } [010] &, [\bar{1}\bar{1}1] \simeq 7^\circ \end{aligned}$$

En résumé, la formation du nitrure de chrome sur les grains de solution solide fer-chrome alpha dont la surface libre est un plan (001) se traduit par un léger réarrangement des atomes métalliques, accompagné d'une dila-

tation des distances interreticulaires, et au cours duquel :

1°) - la disposition des atomes métalliques dans les plans $(011)\alpha$ se déforme faiblement pour constituer, dans les plans $(002)\beta$ quasi parallèles aux plans $(011)\alpha$, un réseau hexagonal et entraîne une diminution de la densité en atomes métalliques dans ces plans de 12 % environ.

2°) - les plans $(011)\alpha$, en devenant des plans $(002)\beta$ s'éloignent les uns des autres, l'augmentation de la distance interreticulaire correspondante est de 9 % environ.

4.5.3. Conclusion.

Nous venons de déterminer les relations d'orientation entre un grain alpha fer-chrome et les cristaux de nitrure β - Cr_2N qui le recouvrent, seulement dans le cas particulier où la surface libre du grain alpha est un plan (001) . Cette détermination a été effectuée, paradoxalement, à partir d'une réplique d'extraction.

Une étude systématique de ces relations d'orientation, par microscopie électronique, doit faire appel à la technique des lames minces de surface conservant à la fois les cristaux de nitrure et la phase alpha sous-jacente. Mais cette technique n'a pu, jusqu'à présent, nous donner satisfaction en raison d'une part de la difficulté à dissoudre complètement le vernis protecteur et d'autre part de l'épaisseur relativement très faible des cristaux de nitrure par rapport à la lame alpha.

5. OBTENTION D'UNE COUCHE DE DURETE ELEVEE A LA SURFACE

D'UNE PIECE DE FER ARMCO

Lors d'un traitement de cémentation du fer Armco par le chrome effectué sans précautions spéciales des cristaux très minces de nitrure de chrome se forment à la surface de l'échantillon.

Etant donné les qualités remarquables des nitrures de chrome vis-à-vis de la résistance à l'usure et à la corrosion (en particulier lors de frottements dans l'eau sous pression à des températures supérieures à 260°C (¹⁸)) il peut être intéressant de développer les petits cristaux de nitrure, signalés plus haut, en une couche plus épaisse.

Nous avons réalisé cette opération de la manière suivante :

Une plaquette de fer Armco (1x10x30 mm) est nitrurée par de l'ammoniac (débit 5 l/h à 600°C pendant 20 heures).

Cette plaquette est ensuite cémentée par le fluorure de chrome suivant le procédé industriel mis au point par GALMICHE (¹⁷) (3 h, 1050°C).

Après traitement, la plaquette présente un aspect métallique très brillant.

Une coupe métallographique montre que la plaquette est recouverte de deux couches successives : la plus extérieure (épaisseur 20 microns environ) de couleur jaune très pâle, la seconde blanche (épaisseur 50 microns environ) mais toutes deux inaltérées par l'acide nitrique.

La couche extérieure a une dureté élevée : $H_V \simeq 1000 \text{ kg/mm}^2$, dans la seconde couche la dureté : $H_V \simeq 100 \text{ kg/mm}^2$ - fig. 28 - est du même ordre que celle mesurée au coeur de l'échantillon.

Des analyses ponctuelles, faites sur cette même coupe à l'aide d'une sonde de Castaing (⁹), donnent les résultats rassemblés sur la figure 28 ; la concentration en azote est obtenue par différence. La précision relative des mesures est de l'ordre de 2 %.

L'échantillon est ensuite immergé dans une solution à 10 % de brome dans le méthanol (cf. § 4.2.2.). La structure cristalline de la partie résiduelle, constituée d'une mince plaquette, est déterminée par diffraction de rayons X. Le composé examiné est un nitrure de chrome dont les paramètres :

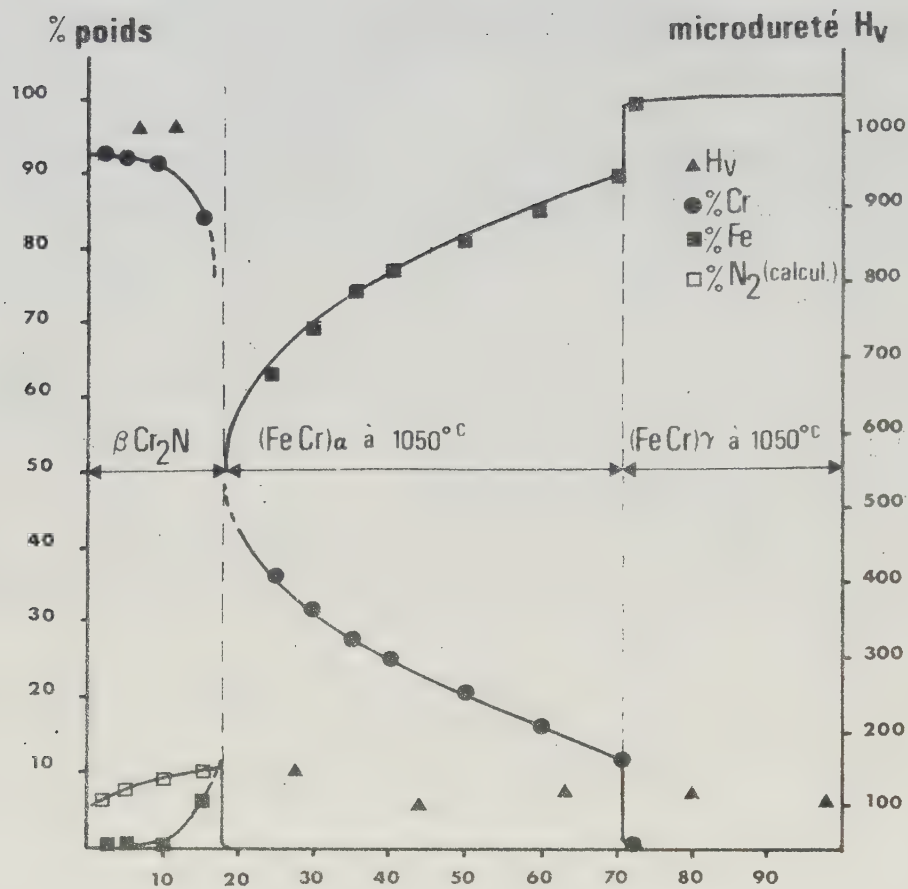


Fig. 28.- COMPOSITION CHIMIQUE ET MICRODURETE DANS LA COUCHE
DE DIFFUSION RECOUVRANT UN ECHANTILLON DE FER
ARMCO D'ABORD NITRURE DANS NH_3 (600°C, 20 h)
PUIS CEMENTE PAR LE CHROME SUIVANT LE PROCEDE
GALMICHE (1050°C, 3 h).

$$\begin{aligned} a &= 4,770 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,001 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c &= 4,441 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,002 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{aligned}$$

sont bien compris entre les deux groupes de valeurs données par ERIKSSON ⁽¹⁵⁾:

$$\begin{aligned} a &= 4,750 \text{ KX} & c &= 4,429 \text{ KX} & \text{N} &: 9,3 \% \text{ poids} \\ a &= 4,796 \text{ KX} & c &= 4,470 \text{ KX} & \text{N} &: 11,4 \% \text{ poids} \end{aligned}$$

Il y a lieu de remarquer que la concentration, calculée, en azote dans la partie la plus superficielle de la couche externe est inférieure à 9,3 % limite inférieure pour le nitrure Cr_2N_x ($0,74 < x < 1$), ce fait peut être dû soit à une erreur systématique dans l'évaluation de la concentration en chrome soit à la présence simultanée de nitrure de chrome et de chrome libre.

En résumé, les traitements de nitruration et de cémentation par le chrome appliqués successivement à une plaquette de fer Armco, la recouvrent d'une couche de solution solide fer-chrome, elle-même recouverte d'une couche de dureté élevée constituée de nitrure de chrome ou de nitrure dispersé dans du chrome libre.

6 . C O N C L U S I O N

Nous avons étudié l'équilibre des systèmes H_2 -HCl-Fe et H_2 -HCl-Cr à 1050°C. Nos résultats, en bon accord avec ceux de la bibliographie, montrent que ces systèmes atteignent rapidement un état d'équilibre thermodynamique et en particulier qu'il est possible de préparer un mélange (H_2) -(HCl)-(CrCl₂) en équilibre avec le chrome et possédant un débit suffisant (3 litres par heure) pour cémenter un échantillon de fer Armco.

Durant la cémentation l'interaction gaz-métal est globalement décrite par la réaction d'échange $(CrCl_2) + [Fe]_{Cr} \longrightarrow (FeCl_2) + [Cr]_{Fe}$, dont la vitesse est inversement proportionnelle à la racine carrée du temps. Ce dernier résultat joint à l'observation, rappelée ci-dessus, d'une mise en équilibre rapide des systèmes H_2 -HCl-Fe et H_2 -HCl-Cr fait présumer qu'un état d'équilibre s'établit aussi à l'interface gaz cémentant-métal : une fois cet équilibre atteint, la réaction chimique ne s'effectuerait plus que dans la mesure où les phénomènes de diffusion intermétallique détruiraient cet équilibre.

La mesure de la concentration en chrome à la surface de l'échantillon qui pourrait fournir la preuve expérimentale directe de la réalisation d'un état d'équilibre, se heurte à des difficultés provenant de l'épaisseur relativement trop importante de la zone analysée (même à l'aide de la sonde de Castaing) par rapport au gradient de la concentration en chrome au voisinage immédiat de la surface.

Nous avons cependant montré que la réalisation d'un équilibre à l'interface gaz-métal

1°) - pourrait être assuré par l'ensemble des deux réactions suivantes s'effectuant jusqu'à l'équilibre :



2°) - conduirait bien à une vitesse de cémentation inversement proportionnelle à la racine carrée du temps.

En ralentissant les échanges possibles entre le mélange cémentant et l'échantillon nous avons pu observer la germination de la phase alpha à la surface d'un échantillon de fer Armco gamma. Les germes apparaissent aux

jointes des grains gamma et plus particulièrement à la jonction de trois d'entre eux.

La surface des échantillons de fer Armco cémentés par le chrome est recouverte de figures en forme de plumes que nous avons identifiées par microdiffraction à des nitrures de chrome β -Cr₂N. Les cristallites de nitrures sont orientés par rapport à la phase alpha Fe-Cr sous-jacente. Dans le cas particulier où la surface du grain alpha est (100) nous avons déterminé les relations d'orientation alpha, bêta et montré que les plans de grande densité ~~en at-~~omes métalliques se conservent d'une phase dans l'autre.

Enfin, nous avons développé les cristallites de nitrure de chrome en une couche épaisse d'une vingtaine de microns en cémentant par le chrome un échantillon de fer Armco préalablement nitruré. Ce double traitement confère aux pièces, possédant par ailleurs un très bel aspect métallique, une bonne résistance à l'usure.

ANNEXE

DETERMINATION APPROCHEE DE LA COURBE CONCENTRATION EN CHROME - PROFONDEUR COR-
RESPONDANT A UNE CEMENTATION DE DUREE CONNUE ET DANS L'HYPOTHESE OU LA CONCEN-
TRATION EN CHROME EN SURFACE ATTEINT INSTANTANEMENT 100 % A LA SURFACE DE
L'ECHANTILLON

1. Valeurs du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ en phase alpha Fe-Cr à 1050°C.

IVANOV et IVANCHEV ⁽²⁴⁾ ont mesuré la valeur du coefficient d'auto-
diffusion du fer D_{Fe}^* dans une solution alpha Fe-Cr, PAXTON et KUNITAKE ⁽⁴¹⁾
celui du chrome D_{Cr}^* .

Coefficient d'autodiffusion du fer D_{Fe}^* ⁽²⁴⁾

N_{Cr}	D_{Fe}^* (cm ² /s)
0,262	0,195 exp $(-\frac{50400}{RT})$
0,489	2,49 exp $(-\frac{74560}{RT})$
0,825	$1,46 \cdot 10^2$ exp $(-\frac{81890}{RT})$

Coefficient d'autodiffusion du chrome D_{Cr}^* ⁽⁴¹⁾

N_{Cr}	D_{Cr}^* (cm ² /s)
0,26	0,156 exp $(-\frac{48400}{RT})$
0,51	40 exp $(-\frac{70000}{RT})$
0,69	24,6 exp $(-\frac{75500}{RT})$

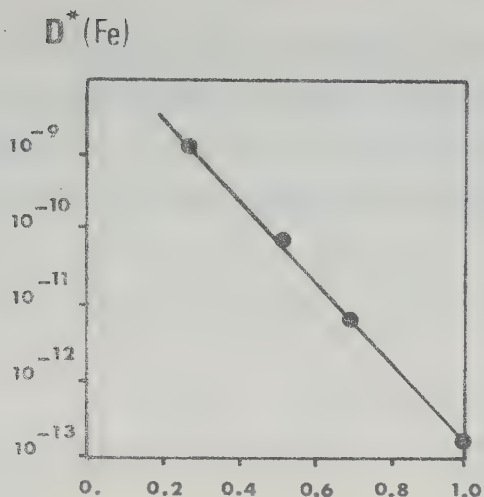


Fig. 29.- COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DE Fe, $D^*(Fe)$, DANS Fe-Cr A 1050°C EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Cr (IVANOV ET COLL.⁽²⁴⁾).

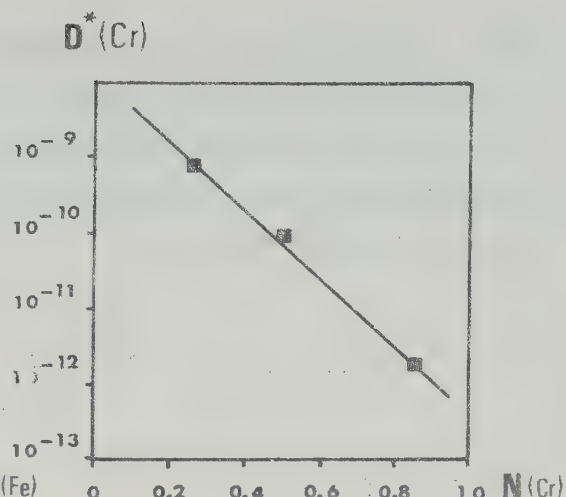


Fig. 30.- COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DE Cr, $D^*(Cr)$, DANS Fe-Cr A 1050°C EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Cr (PAXTON⁽⁴¹⁾).

$\tilde{D}$ (Fe-Cr) à 1050°C

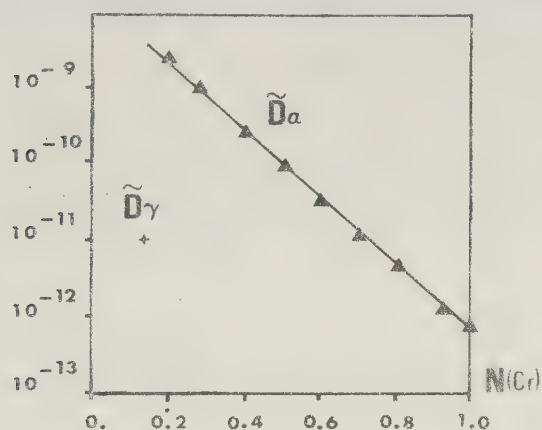


Fig. 31.- COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION $\tilde{D}$, DANS Fe-Cr A 1050°C EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Cr.

$\tilde{D}_a$: calculé ($\tilde{D}_a = N_{Fe} D^*_{Cr} + N_{Cr} D^*_{Fe}$)

$\tilde{D}_\gamma$: d'après HEUMANN ET COLL.⁽²³⁾

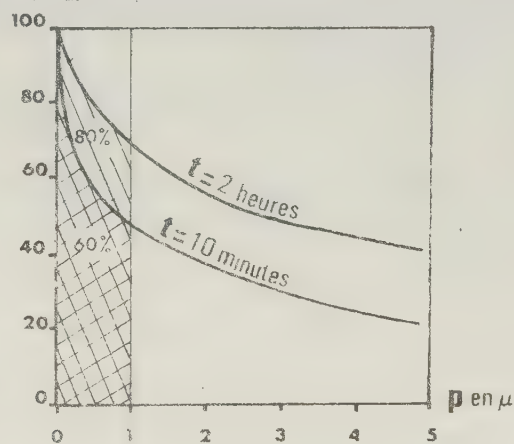


Fig. 32.- CONCENTRATION EN CHROME CALCULEE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR, MESUREE A PARTIR DE LA SURFACE, POUR DEUX DUREES DE TRAITEMENT DIFFERENTES. La concentration moyenne en Cr de 0 à 1 micron est de 60 % pour $t = 10$ mn et 80 % pour $t = 2$ h.

Les figures 29 et 30 représentent respectivement $\log D_{Fe}^*$ et $\log D_{Cr}^*$ en fonction de la concentration en chrome N_{Cr} pour une température de 1050°C.

L'équation de DARKEN, qui dans tous les cas est en bon accord avec l'expérience, relie le coefficient de diffusion chimique partiel D_i au coefficient d'autodiffusion D_i^* :

$$\frac{D_i}{D_i^*} = 1 + \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial \log \gamma_{C_i}}$$

où γ_i et C_i sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration du constituant i.

Nous pouvons supposer en première approximation que la solution fer-chrome est idéale :

$$D_{Fe}^* = D_{Fe}$$

$$D_{Cr}^* = D_{Cr}$$

Le coefficient d'interdiffusion est lié aux coefficients de diffusion partiels par la relation :

$$\tilde{D} = N_{Fe} \cdot D_{Cr} + N_{Cr} \cdot D_{Fe}$$

La figure 31 donne les variations de $\tilde{D}$ en fonction de la concentration en chrome. Nous constatons que $\tilde{D}$ varie pratiquement suivant la loi exponentielle suivante :

$$\tilde{D} = D_s \exp[10 (1 - N_{Cr})]$$

Ces variations sont très importantes et bien entendu il ne peut être question de les négliger.

2. Valeur du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_\gamma$ en phase γ à 1050°C

Nous supposons que le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_\gamma$ est constant et égal à celui qui résulte des mesures de HEUMANN et BÖHMER ⁽²³⁾ : $\tilde{D}_\gamma = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3. Intégration de la loi de FICK

Nous disposons maintenant des différentes valeurs numériques qui per-

mettent théoriquement de résoudre le problème que nous nous posons : détermination de la courbe concentration en chrome-profondeur au voisinage de la surface (de 0 à 1 micron) d'un échantillon cémenté par le chrome à 1050°C pendant 10 minutes ou pendant 2 heures. Nous supposons que la concentration en chrome atteint instantanément 100 % en surface.

En fait, intégrer l'équation de FICK :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

en tenant compte d'une part du développement de la phase alpha au détriment de la phase gamma et de la variation exponentielle du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_\alpha$ en phase α conduirait à des calculs longs nécessitant l'emploi d'un ordinateur. WAGNER ⁽⁶⁰⁾ a intégré l'équation de FICK lorsque $\tilde{D}$ varie suivant une loi exponentielle en fonction de la concentration pour une phase unique semi-infinie, malheureusement les variations de $\tilde{D}$ qu'il envisage sont très inférieures à celles qui nous intéressent. Puisque nous ne pouvons obtenir facilement une solution exacte du problème, nous allons en rechercher une solution approchée.

1°) - en montrant que l'on peut, en première approximation, négliger l'existence de la phase γ ,

2°) - en utilisant une méthode approchée d'intégration de la loi de FICK lorsque $\tilde{D}$ varie.

3.1. Possibilité de négliger la phase γ .

Nous supposons ici que les coefficients d'interdiffusion en phase alpha $\tilde{D}_\alpha$ et en phase gamma $\tilde{D}_\gamma$ sont constants et nous posons $\tilde{D}_\alpha / \tilde{D}_\gamma = \varphi = 100$.

Convenons des notations et des valeurs numériques suivantes :

t : durée de cémentation.

x : abscisse mesurée à partir de la surface MATANO qui est ici confondue avec la surface de l'échantillon puisque le flux du chrome et celui du fer y sont égaux.

C₀ : concentration en chrome en surface = 1 pour t > 0.

C_α : limite inférieure de la concentration en chrome dans la phase α à 1050°C.

C_γ : limite supérieure de la concentration en chrome dans la phase γ à 1050°C.

C' : $C' = C'_\alpha \simeq C'_\gamma \simeq 0,13$.

$C_\alpha(x,t)$: concentration en chrome à l'abscisse x et à l'instant t lorsqu'on ignore la présence de la phase γ .

$C_{\alpha,\gamma}(x,t)$: concentration en chrome à l'abscisse x et à l'instant t lorsqu'on tient compte de la phase γ .

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy$$

La solution $C_\alpha(x,t)$ est classique :

$$C_\alpha(x,t) = C_0 \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

WAGNER ⁽²⁹⁾ a explicité la solution $C_{\alpha,\gamma}(x,t)$:

$$C_{\alpha,\gamma}(x,t) = C_0 \left(1 - K \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

$$\text{où } K = C_0 \frac{C_0 - C'}{\text{erf } \gamma}$$

γ étant solution de l'équation suivante déduite de la conservation des masses et de l'identité des flux à l'interface α, γ .

$$\frac{C_0 - C'}{\text{erf } \gamma} = \frac{C' \exp \gamma^2 (1 - \psi)}{1 - \text{erf}(\gamma \sqrt{\psi})}$$

Avec les valeurs numériques que nous avons adoptées et en développant $1 - \text{erf}(10\gamma)$ en série

$$1 - \text{erf } 10\gamma = \frac{\exp(-100\gamma^2)}{10\gamma\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{200} + \dots \right)$$

nous obtenons :

$$3,78 = \gamma \text{erf } \gamma \cdot \exp \gamma^2$$

$$\gamma = 1,14$$

$$\text{et } K = 0,975$$

Finalement :

$$C_{\alpha,\gamma}(x,t) = C_0 \left(1 - 0,975 \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

En comparant (2) et (4) il est possible de voir que la présence de la

phase γ entraîne une augmentation de la concentration en chrome en chaque point, mais cette augmentation reste inférieure à 3 % pour des concentrations en chrome variant entre 0,5 et 1. Nous pouvons donc en toute première approximation négliger la présence de la phase δ .

3.2. Intégration approchée de l'équation de FICK.

Nous utilisons une méthode approchée et graphique proposée par GUY et coll. ⁽¹⁹⁾. Dans l'équation (2) qui donne la solution de l'équation de FICK lorsque D est constant, GUY et coll. remarquent que pour une durée t donnée, la concentration au point d'abscisse x ne dépend que de $\frac{x}{\sqrt{D}}$. Aussi, lorsque D varie, les auteurs proposent de considérer un système de coordonnées fictives x_0 variant avec D de telle façon que l'on puisse, dans ce nouveau système de coordonnées, considérer le coefficient d'interdiffusion D_0 constant : la relation entre ce nouveau système qui se comprime lorsque D augmente et s'étire lorsque D diminue est :

$$\frac{dx}{\sqrt{D}} = \frac{dx_0}{\sqrt{D_0}}$$

l'abscisse réelle x se déduit de l'abscisse fictive x_0

$$x = \int_0^x dx = \int_0^x \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D_0}} dx_0 \quad (5)$$

Donnons à D_0 la valeur du coefficient D pour $N_{Cr} = 1$, à l'aide de l'équation (2) nous calculons d'abord C en fonction de $\frac{x}{\sqrt{D_0 t}}$ qui nous permet d'intégrer graphiquement l'équation (5), nous obtenons finalement C en fonction de x (fig. 32).

D'après ces résultats, pour une durée de cémentation de 10 minutes, la concentration moyenne sur une épaisseur de 1 micron est d'environ 60 % et pour une expérience de 2 heures elle est de l'ordre de 80 %.

Bien que la présence de la phase γ ait pour effet de relever légèrement ces valeurs, nous pensons qu'en réalité, elles sont déjà trop fortes si l'on admet pour D des variations aussi importantes que celles que nous avons calculées. Cette exagération des valeurs de la concentration en un point provient de la méthode même d'approximation.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - ALBRECHT G., DOENITZ F.D., Phys. Status solidi, 3, 1963, p. K249-K252.
- (2) - ALCOCK C.B., International J. Appl. Radiation and Isotopes, 3, 1958, p. 135-142.
- (3) - BECKER G., HERTEL E. et KASTER C., Z. Phys. Chem., 177, 1936, p. 213-223.
- (4) - BENARD J., Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 77, 1954, p. 1061-76.
- (5) - BENARD J., et BARDOLLE J., "L'oxydation des Métaux" Gauthier-Villars, Paris, tome 1, 1962, chap. VIII.
- (6) - BOCKRIS J.O'M., WHITE J.L. et MACKENZIE J.D., "Physicochemical measurements at high temperatures", Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 138.
- (7) - BOHR C., Z. Phys. Chem., 71, 1910, p. 47-50.
- (8) - BOOKER G.R., NORBURY J. et SUTTON A.L., J. Iron Steel Inst., 187, 1957, p. 205-15.
- (9) - C.A.F.L. et Ecole des Mines de St Etienne (Loire).
- (10) - CASTAING R., Thèse, Paris, 1951, p. 56.
- (11) - COLOMBIER L. et HOCHMANN J., "Aciers inoxydables, Aciers réfractaires", Dunod, Paris, 1965, p. 13.
- (12) - CROUTZEILLES M. et SAULNIER A., Métaux, Corrosion, Industries, 434, 1961, p. 341-67.
- (13) - DODD R.E. et ROBINSON P.L., "Experimental Inorganic Chemistry", Elsevier Publishing Company, N.Y., 1954, p. 166.
- (14) - DOERNER H.A., USA Dept. of the Interior Bureau of Mines Techn. Paper, 577, 1937, p. 1-51.
- (15) - ERIKSSON St., Jernkont. Ann., 118, 1934, p. 530-43.
- (16) - FISCHER W. et GEWEHR R., Z. anorg. allgem. Chem., 209, 1932, p. 17-32.
- (17) - GALMICHE P., Revue de Métallurgie, XLVII, N°3, 1950, p. 192.

- (18) - Mc GEE S. et SUMP C., A.S.T.M., Bulletin N°217, 1956, p. 58-62.
- (19) - GUY A.G., GOLOMB M. et YUE A.S., J. Metals of AIME trans., 209, 1957, p. 1204-6.
- (20) - HALE K.F. et Mc LEAN D., J. Iron Steel Inst., Avril 1963, p. 337-52.
- (21) - HEIDENREICH R.D., STURKEY L. et WOODS H.L., Nature, 157, 1946, p. 518.
- (22) - HENDRICKS S.B. et KOSTING P.R., Z. Krist, 74, 1930, p. 511-33.
- (23) - HEUMANN T. et BÖHMER H., Archiv. Eisenhuttenw., 31, 1960, p. 749-54.
- (24) - IVANOV LEV. I. et IVANCHEV N., Godishnik Inzhener Shoitel, 11, 1959, p. 119-28.
- (25) - JACK K.H., J. Iron Steel Inst., 169, 1951, p. 26-36.
- (26) - JACK K.H., Proc. Roy. Soc., A195, 1948, p. 34-61.
- (27) - JELLINEK K. et KOOP R., Z. Phys. Chem., (A), 145, 1929, p. 305-29.
- (28) - JEANNIN Y., MANNERSKANTZ C. et RICHARDSON F.D., Trans. AIME, 227, 1963, p. 300-5.
- (29) - JOST W., "Diffusion in solids, liquids and gases", Acad. Press Inc. Publishers, N.Y., 3ème Edition, 1960, p. 71.
- (30) - KUBASCHEWSKI O. et EVANS E.L.L., "Metallurgical Thermochemistry", 3ème Edition, Pergamon Press Ltd, London, 1958.
- (31) - LASSUS M., PAPAPIETRO M. et MONNIER G., C.R. Acad. Sc., Paris, t 264, série C, 1967, p. 1256-8.
- (32) - LIBOWITZ G.G., J. Nuclear Materials, 2, 1960, p. 1-22.
- (33) - MALAPRADE L., "Travaux Pratiques d'Analyse Chimique Volumétrique de l'ESIC", Nancy, p. 98.
- (34) - MERTEN U., J. Phys. Chem., 63, 1959, p. 443-45.
- (35) - MONNIER G., RIVIERE R. et LASSUS M., C.R. Acad. Sc., Paris, 261, 1965, p. 4094-96.
- (36) - MONNIER G. et PAPAPIETRO M., C.R. Acad. Sc., Paris, t 263, 1966, série C, p. 117-119.
- (37) - MOREAU J. et BENARD J., Acta Metal., 10, 1962, p. 247-51.

- (38) - MOREAU J. et BENARD J., Publication I.R.S.I.D., série A, N°109, 1955, p. 19.
- (39) - O.N.E.R.A., Dépt. des Matériaux, Chatillon-sous-Bagneux (Seine).
- (40) - PAPAPIETRO M., PERNOUX E. et MONNIER G., C.R. Acad. Sc., Paris, t 263, série C, 1966, p. 1286-1289.
- (41) - PAXTON H.W. et KUNITAKE T., Trans. AIME, 218, 1960, p. 1003-1009.
- (42) - PERRY J.H., "Chemical Enginners' Handbook", 3ème Edition, McGrawHill Book Company Inc., 1950, p. 538-9.
- (43) - POMEY G., Publication I.R.S.I.D., série A, N°117, 1955, p. 73.
- (44) - PRESTON G.D., Phil. Mag., 13, 1932, p. 419-25.
- (45) - RAWLINGS R. et TAMBINI D., J. Iron Steel Inst., 184, 1956, p. 302-8.
- (46) - REGNAULT H., Ann. Chim., Paris, 15, 1845, p. 129.
- (47) - SAINTE CLAIRE DEVILLE H., Ann., 120, 1861, p. 176-87.
- (48) - SCHAFER H., "Chemical Transport Reactions", Academic Press, N.Y., 1964.
- (49) - SCHAFER H. et KREHL K., Z. anorg. u. allgem. Chem., 268, 1952, p. 35-46.
- (50) - SERVI I.S. et FORGENG W.D., J. Inst. Metals, 88, 1959-60, p. 164-67.
- (51) - SNAVELY C.A., Trans. Electrochem. Soc., 92, 1947, p. 537-77.
- (52) - SULLY A.H., "Chromium", Butterworths Scientific Publications, London, 1954, p. 66-9.
- (53) - International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 3, 1952, p. 217-219.
- (54) - TEGART W.J. Mc G., "Polissage électrolytique et chimique des Métaux", Dunod, Paris, p. 79.
- (55) - TOMILIN I.A. et SAVOST'YANOVA N.A., Issled. po Zharoproch Splavam. Akad. Nauk. SSSR, 10, 1963, p. 283-289.
- (56) - VON MOERS K., Z. anorg. Chem., 198, 1931, p. 243-61.

- (⁵⁷) - VON WARTENBERG H., Z. Elektrochem., 19, 1913, p. 482-489.
- (⁵⁸) - WAGNER C. et STEIN W., Z. Phys. Chem., 192, 1943, p. 129-56.
- (⁵⁹) - WAGNER C., Z. Phys. Chem., 192, 1943, p. 157-162.
- (⁶⁰) - WAGNER C., J. Metals AIME Trans., 4, 1952, p. 91-6.
- (⁶¹) - ZAK H., Prace Inst. Hutniczych, 14, 1962, p. 211-19.

PLANCHES

PLANCHE I : Aspect de la surface d'un échantillon de fer Armco faiblement cémenté par le chrome à 1050°C.

Fig 1 - Stries sur les grains de la partie aval de l'échantillon (contraste interférentiel de NOMARSKI).

Fig 2 - Grains recouverts de plumes et grain recouvert de terrasses de croissance sur la partie amont (la première atteinte par le mélange cémentant).

20 μ



Fig.1.

20 μ



Fig.2.

PLANCHE II : Germination de la phase α à la surface d'un échantillon de fer Armco faiblement cémenté par le chrome à 1050°C (cf. planche I) puis oxydé à l'air à 500°C pendant 4mn.

Fig 1 à 8 - Modification de l'aspect de la surface de l'échantillon lorsqu'on l'observe de l'extrémité aval (fig 1) vers l'extrémité amont (fig 8). Les grains marron (Cr < 12 %) sont γ à 1050°C, les grains bleus (Cr > 13 %) sont α à 1050°C (cf. fig 17).

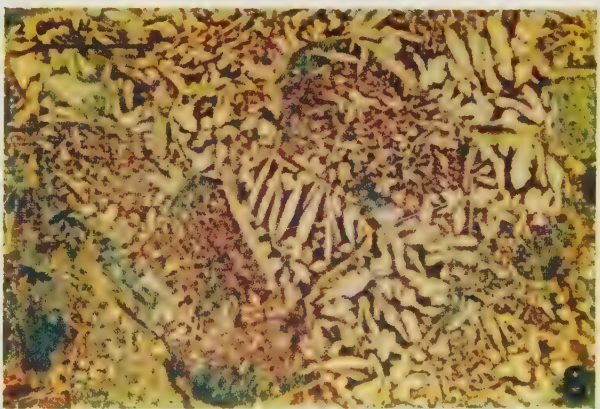
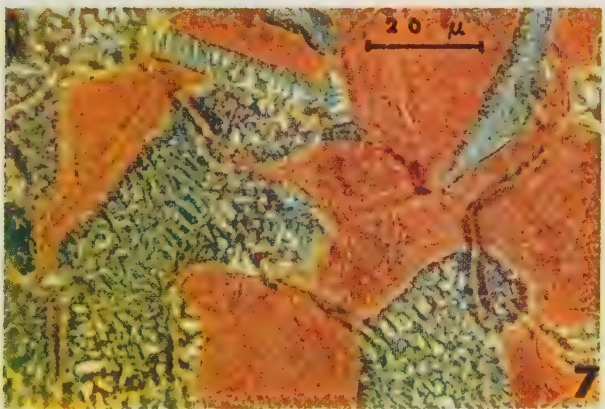
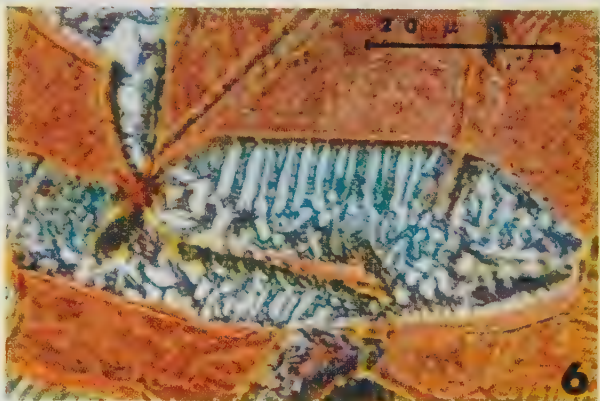
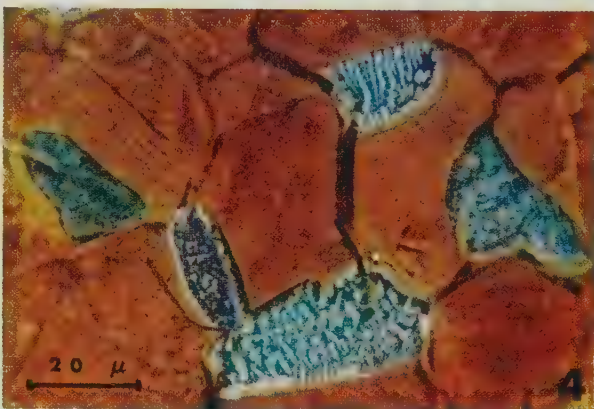
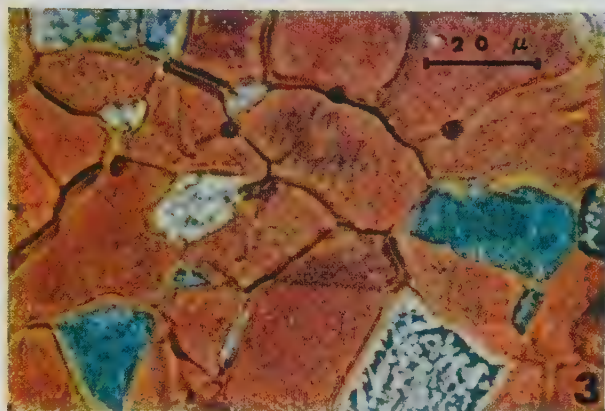
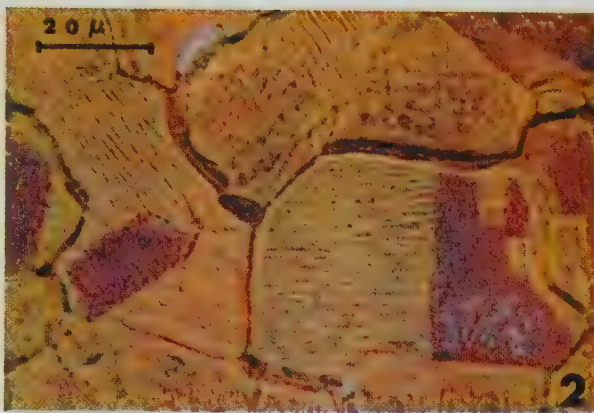


PLANCHE III :

Fig 1 - Lame mince conservant la surface de l'échantillon de fer Armco cémenté par le chrome : des plumes de très faible épaisseur recouvrent la surface des grains α Fe - Cr.

Fig 2 - Diagramme de microdiffraction donné par un grain α recouvert de plumes.

Fig 3 et 4 - Microrelief à la surface d'un échantillon de fer Armco cémenté par le chrome:plumes et terrasses de croissance (répliques formwar-carbone-chrome).



Fig.1.



Fig.2.

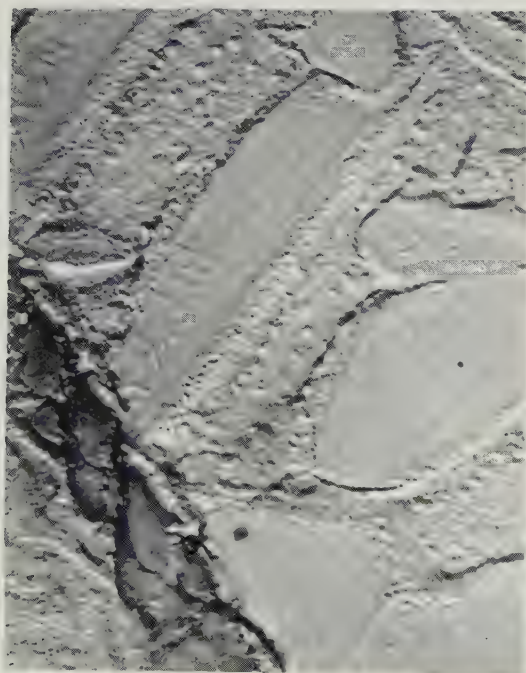


Fig.3.

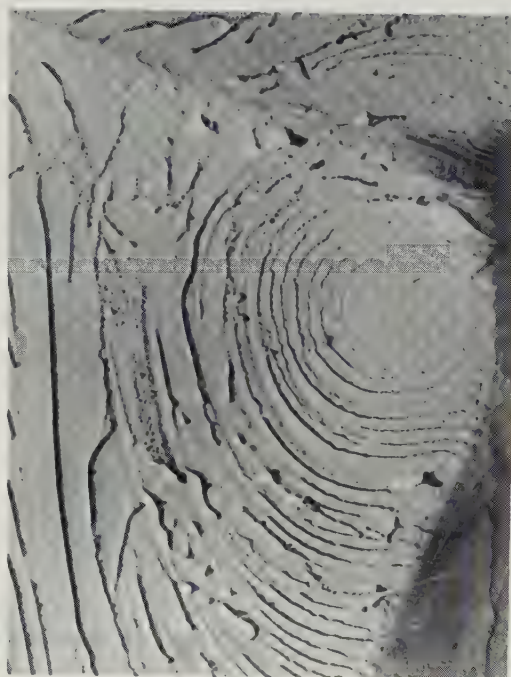


Fig.4.

PLANCHE IV :

Fig 1 à 3 - Plumes de β Cr₂N formées sur la surface d'un échantillon de fer Armco cémenté par le chrome (répliques d'extraction au brome).

Fig 4 - Plumes de β Cr₂N et phase α Fe-Cr : orientation relative (réplique d'extraction au brome).

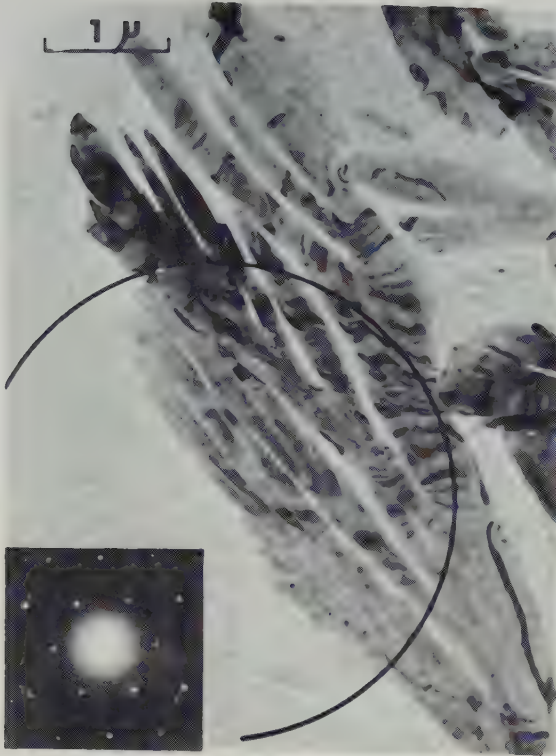


Fig. 1.



Fig. 2.

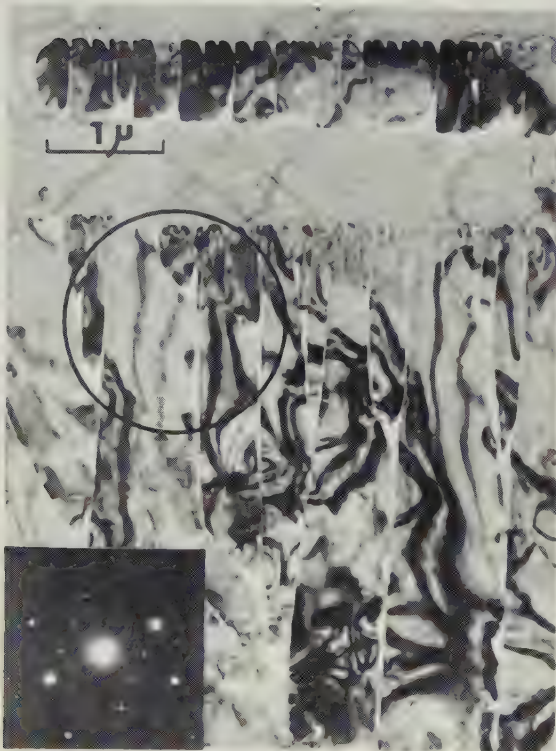


Fig. 3.



Fig. 4.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Sur les méthodes d'étude physique des surfaces et des phénomènes d'adsorption :
la diffraction des électrons lents.

Vu :

Les Membres du Jury,

Jury
Zemou
Boutillier
Monnier

Jury : MM. BERNARD
BOUTILLIER
PERNOUX
MONNIER

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

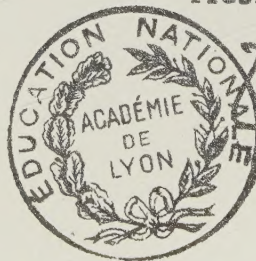
Kan

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 29 mai 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,



Pinel

P LOUIS

